

I. *Einige Bemerkungen über die Construction magneto-elektrischer Maschinen, und Beschreibung der zusammengesetzten magneto-elektrischen Maschine; von Emil Stöhrer,*

Mechaniker in Leipzig.

Wie viel seit der wichtigen Entdeckung der durch Einwirkung des Magnetismus erregten elektrischen Ströme in diesem Felde geleistet worden ist, mit welcher Bequemlichkeit und Sicherheit man im Vergleich zu den ersten Apparaten dieser Art, gegenwärtig einen inducirten Strom von beliebiger Stärke und Eigenschaft hervorzurufen im Stande ist, davon zeugen die neuern Constructionen magneto-elektrischer Inductionsapparate von Saxton, Clarke, Steinheil, v. Ettingshausen etc. im vollsten Maasse; man darf sich daher wohl nicht wundern, wenn man gegenwärtig dergleichen Maschinen nicht mehr ausschließlich in den Händen der Gelehrten, sondern auch in technischen Werkstätten zu verschiedenen Zwecken anwenden sieht.

Mit großer Vorliebe für die hiehergehörigen Erscheinungen begabt, und dadurch, daß mir seit einiger Zeit viele Aufträge in Ausführung solcher Apparate zu Theil geworden sind, angeregt, habe ich es mir angelegen seyn lassen, das bisher Bekannte benutzend, namentlich die Mängel, welche noch jetzt eine allgemeinere Anwendung magneto-elektrischer Maschinen nicht zulassen, vermindern zu helfen, und erlaube mir, Einiges von meinen Arbeiten hier vorzulegen.

Betrachtet man zuerst die mechanische Einrichtung dieser Maschinen, so ist wohl allgemein der horizontal

liegende Magnet, mit der zwischen seinen Schenkeln liegenden Welle und dem vertical rotirenden Anker vor den *vordersten* Polflächen des Magnets, als das einfachste anerkannt; das zur Bewegung dienende Schwungrad ist an einer Säule, welche zwischen den Magnetschenkeln ruht, angebracht, und das Ganze bietet dann nicht nur eine abgerundete hübsche Form, sondern läßt sich auch leicht und bequem handhaben.

Mehrere Constructionen haben das Eigenthümliche, daß *über* oder *unter* dem liegenden Magnet der Inductionsanker an einer verticalen kurzen Welle so rotirt, daß dessen vordere Flächen sich über der obersten, oder unter der untersten Lamelle bewegen, wobei die äußersten Polflächen des Magnets unbenutzt bleiben. Es ist mir nicht bekannt, ob man durch diese Lage des Ankers eine stärkere Wirkung auf die Induction der Eisenkerne hervorzubringen beabsichtigt, oder aus welchem Grunde überhaupt der Anker an der breiten Seite des Magnets rotirt. Nach einigen Versuchen, wobei ich den Inductor an verschiedenen Stellen des Magnets rotiren liefs, habe ich die äußersten Enden desselben als die zur Induction geeignetsten gefunden. Gegen das Rotiren des Ankers an den breiten Seiten des Magnets läßt sich wenigstens das einwenden, daß, der Vertheilung des Magnetismus zufolge, die beiden mit Windung versehenen Eisenkerne an der Stelle, wo die Induction am stärksten ist, *ungleich* stark inducirt werden, indem der den Polen näher stehende Eisenkern stärker magnetisirt wird, als der ihm gegenüberliegende, welcher in dieser Stellung ziemlich weit von dem Pole seines Schenkels entfernt ist.

Diejenigen, welche den Anker an den *vordersten* Flächen, am Querschnitt des Magnets, rotiren lassen, haben diesen Polflächen ebenfalls eine verschiedene Form gegeben. Zuerst bediente man sich einer starken Mittellamelle, welche allein mit ihren Polen hervorragte; die übrigen liefs man eine nach der andern zurückspringen, in-

dem man annahm, daß sie ihren Antheil an die Mittel-
lamelle abgäben. Obgleich ich dieser Form bei Anwen-
dung des Magnets zu vorliegendem Zwecke nicht den Vor-
zug gebe, so eignet sich bei weniger genauer Abschlei-
fung der vordersten Flächen ein solcher Magnet doch zum
Tragen großer Lasten.

Unstreitig und allgemein anerkannt ist indessen, na-
mentlich auch zu eben erwähntem Zwecke, die Einrich-
tung die vortheilhafteste, daß man alle Lamellen gleich
lang macht, und den die Last tragenden Anker der gan-
zen Breite nach anliegen läßt. Bei dieser Form ist es
aber dann unerläßlich, daß die aneinander liegenden Flä-
chen so eben dargestellt sind, wie dieß z. B. bei den Ad-
häsionsplatten der Fall seyn muß, wenn die Wirkung
die erwünschte seyn soll. Die Darstellung einer so ge-
nau ebenen Fläche hat indessen bei einem aus vielen La-
mellen zusammengesetzten Magnete ihre Schwierigkeiten;
denn obgleich die Polflächen nach dem Härten vollkom-
men genau abgeschliffen werden können, so muß doch
beim Magnetisiren der Magnet auseinandergenommen wer-
den, und man ist nicht im Stande, ihn wieder eben so
genau passend zusammenzusetzen. Das Schleifen auf ei-
ner Metallplatte, *nach* dem Magnetisiren, hat aber stets
eine nicht unbedeutende Schwächung zur Folge.

Nach mehreren über die Form und Größe der Pol-
flächen der zum Induciren von Eisenkernen anzuwenden-
den Magnete angestellten Versuchen, glaube ich die Be-
hauptung aufstellen zu können, daß die Oberfläche der
Pole wenigstens nicht kleiner seyn darf, als der Quer-
schnitt der zu inducirenden Eisenkerne. Eine größere
Polfläche hat bis zu einem gewissen Verhältnisse keine
nachtheilige Einwirkung gezeigt.

Eine größere Verschiedenheit findet man nun aber
in der *Form* und *Dimension* der die Spiralen tragenden
Eisenkerne. Man construirt sie bald sehr kurz und von
großem Durchmesser, bald länger, bald dünner, bald oval

und bald rund. Es mußten wohl auch hier verschiedene Ansichten sich geltend machen, da die Wissenschaft ein genaues Verhältniß in den Dimensionen dieser Eisenkerne noch nicht gegeben hat. Günstige Resultate hierin sind daher wohl auch nur auf versuchendem Wege erreicht worden, und glücklicherweise ist dies für den Mechaniker mit geringern Schwierigkeiten verbunden.

Nach vielfachen Abänderungen bin ich bei gewissen Formen, die nur auf dem Wege der Versuche gefunden sind, stehen geblieben, wonach sich etwa Folgendes feststellen ließe.

Ovale Eisenkerne finde ich für zwecklos, und wenn man etwa annehmen wollte, daß beim Rotiren der Magnetismus eine längere Bewegung im ovalen, als im runden Eisenkerne macht, so kann diese Richtung der Bewegung hier nicht zur Vermehrung der Induction dienen, da sie die Axe der Spiralen *rechtwinklich durchschneidet*, anstatt wenigstens *parallel* mit derselben zu gehen. Da die runde Form übrigens auch in der Praxis weit mehr Bequemlichkeit hat, und eine genauere Aufwindung der Drähte zuläßt, so habe ich sie stets der ovalen vorgezogen. Wenn man die Polflächen des Magnets etwas größer herstellt als den Querschnitt der cylindrischen Eisenkerne, so läßt sich annehmen, daß die kubische Größe der Eisenkerne ungefähr in geradem Verhältniß zu der Tragkraft des Magnets wachsen muß.

Man glaube nicht, daß da man durch sehr kleine Eisenkerne von geringem Durchmesser an der Zahl der Umwindungen gewinnt, ein stärkerer Strom zu Stande komme, als bei größern Eisenkernen und wenigern Umwindungen; denn es scheint hier vor Allem darauf viel anzukommen, daß in der Axe der Spiralen selbst ein recht starker Magnetismus entstehe, und mit dem entgegengesetzten abwechsele.

Das eiserne Querstück, welches die beiden Eisenkerne verbindet, sollte eigentlich wohl denselben Quer-

schnittt haben, der den Eisenkernen zukommt; indessen habe ich keine Schwächung bemerkt, wenn ich denselben auch nur halb so groß dargestellt habe.

Als Material zu den Eisenkernen dient mir stets mit sicbern, gutem Erfolge das beste schlesische Rundeisen, welches nach sorgfältigem Glühen abgedreht wird.

Wenn man sich dem Maximum der durch einen gegebenen Magnet erzeugbaren Elektricität nähern will, so ist es aber auch nöthig, daß man die Form der Eisenkerne oder das Verhältniß der Länge zum Durchmesser anders wähle, wenn man dünne und lange Drähte, als wenn man kurze und dicke Drähte zu den Spiralen anwenden will. Schon v. Ettingshausen hat dies bei seinen Maschinen beobachtet und ausgeführt. Obgleich sich für jeden Fall dieses Verhältniß nicht genau bestimmen läßt, so ist doch im Allgemeinen anzunehmen, daß für dünne Drähte längere und schwächere, für starke Drähte kürzere und stärkere Eisenkerne anzuwenden sind. Auch hier kann nur durch Experimentiren das annäherungsweise Richtige gefunden werden. Bei einiger Uebung gelangt man leicht dahin, daß man im Voraus den Effect einer Maschine genau angeben kann, wenn man die Tragkraft des Magnets kennt.

In Folgendem werde ich einige Dimensionen der Eisenkerne, bei welchen ich nach vielfachen Aenderungen stehen geblieben bin, angeben, und einige Worte über die Wirkung zweier kleinern Maschinen hinzufügen, bei welchen ich stets diese Formen festgehalten und dadurch immer dasselbe Resultat erreicht habe.

Für einen Magnet, der aus fünf Lamellen besteht, welche 10 Zoll lang sind, sind die Eisenkerne 50 Millim. lang und haben 20 Millim. Durchmesser, wenn damit eine *intensive Erregung* in langer dünner Drahtwindung hervorgebracht werden soll. Die Drähte selbst sind auf Holzrollen, deren innere Wände nur $\frac{3}{4}$ Millim. Dicke haben, *möglichst* genau, so daß eine Windung an die

andere sich anschliesst, aufgewunden. Diese Drähte, welche nur einfach aber sehr dicht mit Seide besponnen sind, haben $\frac{1}{3}$ Millim. Durchmesser, und sind zusammen 600 Fufs lang.

Die Wirkungen dieser kleinen Maschine, welche nur zu medicinischen Zwecken bestimmt ist, sind folgende:

Fasst man (stets *ohne* Benetzung mit Salzwasser) den einen der kupfernen Handconductoren mit der einen Hand voll, und berührt mit einem Finger der andern Hand den andern Conductor, so fühlt man schmerzhaft Stiche bis in den Unterarm; versucht man, den Conductor mit zwei Fingern zu fassen, so werden diese augenblicklich krampfhaft zusammengezogen, so dafs sie denselben immer fester zu fassen streben. Legt man den Conductor auf die flache Hand, so zeigt diese ein fortwährendes Bestreben, sich zusammenzuziehen, welches man kaum unterdrücken kann, und wobei man starke Stöße bis in die Achseln empfindet. Wenn man beide Conductoren nur locker mit den Händen fafst, und die Maschine langsam umdreht, so fühlt man, bei unwillkürlichen Zuckungen der Arme und des Oberkörpers, starke Erschütterungen bis in die Mitte der Brust. Diese Erschütterungen sind bei recht langsamem Umdrehen der Maschine fast ganz schmerzlos, und bestehen eigentlich nur aus kräftigen abgerundeten Zuckungen des Nervensystems. Sobald man indess nur einigermaßen die Umdrehungen beschleunigt, so schliessen sich die Hände krampfhaft an die Conductoren an, man verliert das Vermögen, diese wieder loszulassen, die Arme biegen sich nach der Brust zusammen, der Kopf wird nach unten gedrückt, und der Rücken krümmt sich nach vorn. Die Empfindungen sind dann unbeschreiblich, höchst abspannend und unangenehm. Weiter habe ich diese Versuche nicht fortzusetzen gewagt, indessen glaube ich, dafs, so wie man Fische im Wasser mit einem mäfsigen Strome dieser Art augenblicklich tödtet oder auf lange Zeit betäubt, man auch gröfsere Thiere auf diese Weise tödten könnte.

Leitet man diesen Strom in schwach gesalzenes oder gesäuertes Wasser, so erhält man eine lebhaftere Zersetzung. Es ist eigenthümlich, daß die Gasbläschen bei Anwendung eines solchen Stromes von bedeutender Spannung außerordentlich klein sind, aber sich in so großer Menge entwickeln, daß die Flüssigkeit dadurch ein milchichtes Ansehen erhält.

Bei Anwendung eines größeren Magnets, der aus sieben Lamellen, jede von 12 Zoll Länge, zusammengesetzt ist, sind die Eisenkerne für intensive Ströme 56 Millim. lang, 25 Millim. dick, für die mehr quantitative Wirkung 44 Millim. lang und 30 Millim. dick. Die feinen Drähte haben hier einen Durchmesser von $\frac{3}{8}$ Millim., die starken 1 Millim. Es ist hier die Vorkehrung getroffen, daß man die vier Drahtenden der schwachen so wie der starken Windung so verbinden kann, daß die Spiralen entweder nebeneinander, jede einzeln in den Commutator, dessen Einrichtung ich weiter unten vorlegen werde, einmünden, oder daß die Spiralen hintereinander in Verbindung stehen, und der Commutator bloß zwei Enden zugeführt erhält. Es können auf diese Weise vier verschiedene Ströme erregt werden, deren jeder eine andere Spannung besitzt, und man kann so für einen vorliegenden Versuch den passendsten wählen.

Zu physiologischen Experimenten dienen hier besonders die beiden Verbindungen des schwachen Drahtes. Bei der hintereinanderlaufenden Verbindung sind die Erschütterungen selbst dann schon unerträglich, wenn man einen großen Theil des Magnetismus, durch Auflegen eines breiten eisernen Ankers auf den Magnet, neutralisirt hat. Die nebeneinanderlaufende Verbindung des schwachen Drahtes giebt ebenfalls starke Schläge, jedoch verursachen diese eine mehr stechende oder schneidende Empfindung in den Vorderarmen, als abgerundete Zuckungen.

Zu chemischen Zersetzungen eignet sich besonders die hintereinanderlaufende Verbindung des starken Drahtes, so daß man bei mäßiger Umdrehung der Maschine

in vier Minuten 1 Kubikzoll Knallgas aus Wasser entbinden kann; die Platinelektroden hatten hier nur eine Oberfläche von 100 Quadratmillim. Auch paßt dieser Strom am besten, um das brillante Schauspiel des Lichtes zwischen Kohlenspitzen hervorzubringen. Diefes gelingt indessen hier besser mit recht gut gebrannter Lindenholzkohle, als mit der nach Bunsen's Angabe bereiteten Steinkohle, wahrscheinlich, weil erstere zu dem immer noch bedeutenden Leitungswiderstande der Spiralen mehr passend ist. Da bei dem von mir construirten Commutator sich stählerne Federn auf stählernen Segmenten reiben, und an den Enden der erstern bei Oeffnung der Kette die Funken entstehen, so hat man bei dieser Verbindung schon ein brillantes Funkenspiel, welches besonders dann an Schönheit gewinnt, wenn man die sich reibenden Theile mit etwas Oel benetzt, welches beiläufig eine bei der Schnelligkeit der Umdrehung nöthig gut leitende Berührung der Stahlfedern hervorbringt. Die Funken erscheinen dann in länglich abgerundeter Gestalt, deren Mittelpunkt lebhaft bläulichweiß glänzend, mit einem gelblichen, und endlich mit einem röthlichen Saume umgeben ist. Ein Verbrennen der sich abreibenden Stahltheilchen findet hier noch nicht statt, stellt sich aber sogleich lebhaft und mit starkem Geräusch der Funken ein, wenn man die Spiralen einzeln mit dem Commutator verbindet. Diese Erscheinung ist dann etwas höchst Anziehendes; man sieht brennende Stahltheilchen oft auf eine Entfernung von 4 bis 5 Zoll und noch weiter davon fliegen. Wenn man in die Nähe dieser Funken ein mit Naphta oder Weingeist gefülltes Lämpchen hält, so entzündet sich dieses augenblicklich, welches Experiment weit schwerer gelingt, wenn man einen über Quecksilber entstehenden Funken dazu anwenden will. Läßt man den hier entstehenden Strom um ein hufeisenförmig gebogenes Eisen von 6 Millim. Dicke und 16 Centim. Länge in etwa 400 Umwindungen gehen, so

wird dieß ein Elektromagnet, welcher 5 Pfund Gewicht trägt.

Das letzte Experiment setzt voraus, daß der ursprünglich bei jeder Umdrehung zweimal verschieden laufende Strom der magneto-elektrischen Maschine vollkommen in einen ununterbrochen nach derselben Richtung fortlaufenden umgewandelt worden sey, was durch den am vordersten Ende der zwischen Spitzen laufenden Welle angebrachten Commutator bewerkstelligt wird. Es sind nämlich an den beiden Enden eines Messingrohres *m*, Fig. 5, Taf. III, zwei Stahlstreifen *a* und *b* so aufgelöthet, daß sie einander genau gegenüber liegen, und die Enden derselben einander etwas überragen. Innerhalb des Rohres *m*, von demselben durch ein dünnes Buchsbaumrohr getrennt, befindet sich ein zweites Messingrohr, welches an beiden Seiten etwas hervorragt. Die Vorsprünge tragen zwei mit dem Rohre aus einem Stücke gedrehte Scheiben von gleichem Durchmesser mit dem äußern Rohre *m*. Auf diese Scheiben sind ebenfalls zwei den erstern Stahlstreifen *ab* ganz gleiche Streifen *cd* gelöthet, so daß sie erstern correspondiren. Dieses System wird im Innern mit Siegelack verkittet und dadurch in allen seinen Theilen befestigt, auf die vorn dünner zulaufende Welle geschoben. Durch ein Schraubchen *e* kann der Commutator in jeder Stellung auf der Welle befestigt werden. Die von den Spiralen auslaufenden Enden werden in Schraubengefäße geklemmt, welche weiter vorn auf einem angebrachten Holzcyylinder befestigt sind. Diese Schraubengefäße stehen mit den Dräthen *x* und *y* in Verbindung, von denen *x* zu der innern Hülse und den an beiden Enden befindlichen Stahlsegmenten, *y* zu dem äußern Rohre und den auf demselben angebrachten Stahlstreifen führt. Zwei flache dünne Stahlfedern *op* sind auf dem Gestelle der Maschine so angebracht, daß ihre vordern geschlitzten Enden die Stahlsegmente von oben leicht berühren; sie können nach Belieben mittelst einer Schraube

mehr oder weniger gespannt werden. In dem Augenblicke, wo der eine Schenkel der Feder den entsprechenden Streifen verläßt, entsteht der Funke; derselbe Schenkel steht dann frei, während der andere das unter ihm liegende Segment schon berührt hat, bei dessen Ende ein zweiter Funke entsteht. In demselben Augenblicke berührt der erste Schenkel schon das ihm zugehörige Segment von neuem u. s. w.

Diese Einrichtung ist das *Entgegengesetzte* des Jacobischen Commutators; dort stehen die beiden *nebeneinander* liegenden unterbrochenen Scheiben in Verbindung, und von den vier ableitenden Federn (hier die vier Schenkel der geschlitzten Federn) die beiden innern und die beiden äußern; auf beide Weisen wird dasselbe bezweckt, nur fallen die Ableitungsfedern hier einfacher aus, weil diese nebeneinander in Verbindung stehen, also aus einem Stück gemacht werden können.

Um einen magneto-elektrischen Strom von möglichst großer Stärke herzustellen, bediente man sich bisher immer nur *eines* möglichst großen Magneten, oder man erregte dazu einen Elektromagneten. Einen nicht unbedeutenden Fortschritt in der Erzeugung stärkerer Ströme durch Magnetismus glaube ich dadurch gemacht zu haben, daß ich in neuerer Zeit *drei* Magnete zu *gleicher Zeit* auf *sechs* Inductoren wirken lasse. Es ist bekannt, daß kleine Magnete in einem weit günstigeren Verhältniß zu ihrer Tragkraft stehen, als größere; da man nun auf diese Weise mehrere Magnete zu gleicher Zeit zur Hervorbringung eines *einzig*en inducirten Stromes anwenden kann, so ist es klar, daß man hierdurch die Stärke der Erregung auf eine Höhe bringen kann, die für die Construction mit *einem*, wenn auch noch so großen, künstlichen Magnete unerreichbar wäre. Ausserdem glaube ich noch bemerkt zu haben, daß die Wirkung der ganzen Maschine größer ist, als diejenige, welche man mit drei

einzelnen Maschinen, zu deren jeder ein Magnet von der Stärke eines jeden einzelnen der zusammengesetzten Maschine genommen würde, erlangen kann.

Fig. 6, Taf. III zeigt im $\frac{1}{8}$ der natürlichen Gröfse die allgemeine Ansicht einer aus drei Magneten combinirten Maschine. Die Stellung der sechs Pole dieser drei Magnete wird aus Fig. 7 ersichtlich. Es ist nämlich hier unbedingt nöthig, dafs die Polflächen der vertical stehenden Magnete Scheiben (nicht Rechtecke) bilden, die bei allen gleich grofs seyn und deren Mittelpunkte alle in der Peripherie eines Kreises liegen müssen. Die in Fig. 7 von oben gesehenen Polflächen aa' , bb' , cc' liegen in einem Kreise in einer Ebene, und sind alle untereinander gleich weit entfernt. Die Zusammensetzung und Abschrägung der einzelnen Lamellen erhellt aus cc' .

Alle drei Magnete sind in dem Mittelpunkte ihres nach unten gekehrten Bogens in einem messingenen Kreuze befestigt, welches zwischen drei starken hölzernen Säulen, Fig. 6, Taf. III aa , mittelst einer Schraube sich auf und niederstellen läfst. Mit ihren Schenkeln gehen die Magnete durch ein starkes Brett bbb hindurch, dessen Ansicht im Viertel der Gröfse Fig. 7 vorstellt.

Die in Fig. 6 ¹⁾ etwas sichtbare, starke eiserne Welle läuft mit ihrem untern stählernen Zapfen in dem stählernen Lager d , und trägt ein wenig höher die Riemenscheibe f , von welcher der Riemen auf das horizontale Schwungrad g läuft. Das obere Lager der Welle ist in dem hölzernen Aufsatz h befindlich. Das oben über das Lager hinausragende Ende der Welle trägt ein starkes Messingkreuz, auf welchem der eiserne Ring kk concentrisch mit der Welle aufgeschraubt ist. An der untern Fläche dieses Ringes ragen die sechs Eisenkerne hervor, deren untere, über den Magnetpolen laufende Flächen zugleich mit der Welle abgedreht worden sind. Die Dimension dieser Kerne ist 44 Millim. Länge, 29 Millim.

1) Neben einer der Drahtspiralen.

Durchmesser. Die Erregungsspiralen, wozu der Draht von 1 Millim. Stärke genommen wurde, sind auf Holzrollen gewunden, welche auf die Eisenkerne gesteckt werden. In Fig. 6 sind deren nur 4 in *m, m, m, m* sichtbar. Die zwölf Enden sämtlicher Spiralen laufen von unten in die Holzbüchse *oo*, und können dort durch Drehung des messingenen Deckels *pp*, der mit Zeiger und Marken versehen ist, auf vier verschiedene Weisen unter sich und mit dem Commutator *r* verbunden werden. Die Verbindung No. 1, welche die geringste Spannung giebt, verbindet jede Rolle *einzel*n mit den Enddrähten des Commutators, No. 2 verbindet je zwei Spiralen, No. 3 je drei Spiralen mit dem Commutator, und No. 4, welche die größte Spannung liefert, verbindet alle sechs Spiralen hintereinander und die Enden der Kette mit dem Commutator.

Es ist klar, daß während einer jeden Umdrehung ein sechsmaliger Stromwechsel in der Kette stattfindet, welchen der Commutator *r*, der sich am obersten Ende der Welle befindet, zu rectificiren hat. Zwei geschlitzte Stahlfedern, welche auf dem Klötzchen *s* verstellbar eingerichtet sind, führen den rectificirten Strom durch das gebogene Messingrohr *tt* in die Endgefäße *vv*, von wo aus er nun verwendet werden kann.

Der Commutator besteht hier aus vier Stahlscheiben *abcd* Fig. 8, Taf. III, von denen *a* mit *d* und *b* mit *c* in metallischer Verbindung stehen; getrennt sind beide Systeme im Innern durch die angedeutete Hülse von Buchsbaum *ee*. Jede Scheibe hat 3 Ausschnitte *a*, Fig. 9, und bei zwei neben einander liegenden Scheiben liegt stets ein Ausschnitt neben einem vollen Segment. Die auf dem oben erwähnten Klötzchen hier *c* Fig. 9 angebrachten geschlitzten Federn *bb* lassen sich in dem Messingklötzchen *f* vor- und rückwärts stellen, und mittelst der Schraube *d* mehr oder weniger an die Stahlscheiben andrücken.

Die Ausschnitte der Stahlscheiben habe ich früher mit verschiedenen Materialien ausgefüllt, bin aber davon zurückgekommen und lasse sie jetzt ganz leer, weil ich kein Material dauerhaft genug finden konnte, und die Einrichtung dadurch nur complicirter ausfällt.

Mit der ersten im August v. J. nach diesem Princip von mir construirten und ausgeführten Maschine, deren Magnete um *eine* Lamelle kleiner waren, als die der hier gezeichneten, sind durch Herrn Professor Wilhelm Weber auf dem hiesigen physikalischen Cabinet einige directe Strommessungen vorgenommen worden, deren Resultate im nächsten Aufsatz folgen werden.

Mit der zweiten im Monat December gefertigten Maschine konnten, der Ungeduld des Bestellers wegen, leider keine wirkliche Strommessungen vorgenommen werden, jedoch kann ich aus den äussern Erscheinungen vergleichsweise schliessen, dass sie wenigstens um $\frac{2}{3}$ mehr leistet, als die erste Maschine. Dieser Ueberschuss kommt daher, weil ich die Lamellenzahl bei der letztern um *eine* vermehrt und sonst auch einige Abänderungen in der Dimension der Eisenkerne und dem Durchmesser der Drähte vorgenommen hatte.

Von den Experimenten, welche ich mit dieser Maschine angestellt habe, erwähne ich folgende:

- 1) Die Funken, welche man bei der Verbindung No. 1 am Commutator wahrnimmt, geben einen stark knallenden Ton, und werfen dabei in außerordentlich reichlichen Strahlen verbrennende Stahltheilchen nach allen Richtungen und auf große Entfernung von sich. Wenn man statt der etwas starken Feder, welche das Klötzchen *s* trägt, eine vorn recht schwach gefeilte Uhrfeder mit etwas Oel benetzt und auf die richtige Stelle des Commutators hält, so erreichen viele der ausfahrenden Strahlen eine Länge von 8 bis 10 Zoll.

- 2) Ein Papierspahn mit Terpentinöl oder dem ordinairsten Spiritus getränkt, entzündet sich, an die Funken gehalten, augenblicklich.
- 3) Ein Platindraht von $\frac{1}{4}$ Millim. Stärke und 12 Millim. Länge kommt bis zur höchsten Weissglühhitze.
- 4) Ein elektromagnetisches Hufeisen von 120 Millim. Schenkellänge und 10 Millim. Stärke des Eisens, welches vier Reihen von Umwindungen trägt, hält ein Gewicht von 10 Pfund schon dann, wenn man die Maschine im langsamsten Tempo umdreht; bei schnelleren Umdrehungen trägt dasselbe Hufeisen 18 Pfund.
- 5) Mit der Verbindung No. 4 zersetzte ich in einem Apparate, dessen Platinelektroden nur 100 Quadratmillim. Oberfläche haben, also hier viel grösser seyn könnten, Wasser, und erhielt in 110 Sekunden 1 Kubikzoll Knallgas.
- 6) Gut gebrannte Lindenkohle kam bis zu $2\frac{1}{2}$ Millim. Durchmesser zum Glühen, und gab beim Verbrennen ein dem Auge unerträgliches Licht, welches ein Zimmer von 800 Kubikellen vollkommen erleuchtete.

Die Funken, welche durch die lange Verbindung No. 4. erzeugt werden, werfen nur wenige Strahlen um sich, haben aber dafür ein so hellglänzendes Licht, dass man bei dessen Beleuchtung das feinste Geschriebene bequem lesen kann. Hoffentlich ist die Gränze hiermit noch lange nicht erreicht, und es dürfte eine Vermehrung und Vergrößerung der Stahlmagnete wohl ein sicher vorherzubestimmendes, sich stets gleichbleibendes, günstiges Resultat erwarten lassen.

II. *Das Maafs der Wirksamkeit magneto-elektrischer Maschinen; von W. Weber.*

Es wird nicht ohne Interesse seyn, von den Wirkungen der im vorhergehenden Aufsatze beschriebenen magneto-elektrischen Maschine einige Maafsbestimmungen zu geben, zu dem Zwecke einer Vergleichung derselben mit anderen Maschinen und anderen Quellen des Galvanismus zum Grunde gelegt zu werden.

Da es sich hierbei um Ströme von bedeutender Stärke handelt, so kann die bisher meist nur zu Messung magnetischer Wirkungen gebrauchte, von Gauss angegebene Messungsmethode in Anwendung gebracht werden, welche gewöhnlich unter dem Namen der *Ablenkungsversuche* beschrieben wird.

Es ist diese auf Messung galvanischer Ströme angewendete Methode schon im I. Bande dieser Annalen von mir erörtert und Seite 29 gesagt worden: »Die Methode das *Moment eines Stabmagnets* nach absolutem Maafse zu messen, würde sich unmittelbar auf die Messung des *Moments einer geschlossenen galvanischen Kette* anwenden lassen, wenn diese ganze Kette keinen gröfseren Raum als jener Magnet einnähme, und dabei auf gleicher Entfernung eine eben so grofse Ablenkung der Nadel hervorbrächte.«

Ich bemerke nun zunächst, dafs diese beiden Bedingungen wirklich zugleich erfüllt werden können, wenn man über einen *starken Strom* in einem *langen Drahte* frei verfügen kann, was bei unserer magneto-elektrischen Maschine der Fall ist.

Es wurde nämlich aus einem etwa $\frac{3}{4}$ Millim. dicken, 370 Berliner Ellen langen überspannenen Kupferdrahte eine Rolle von etwa 120 Millim. Durchmesser gebildet

und der Strom der Maschine durch dieselbe geleitet. Ihre Wirkung war dann, wie die eines starken Magnets, in der Ferne noch so groß, daß die dadurch hervorgebrachte Ablenkung eines Magnetometers, mit Hülfe von Spiegel und Fernrohr, sich genau messen liefs. Es liefsen sich also damit ähnliche Ablenkungsversuche machen, wie mit einem Magnetstabe bei der Messung der Intensität des horizontalen Theiles der erdmagnetischen Kraft nach absolutem Maafse nach der von Gauss gegebenen Vorschrift ausgeführt werden.

Zu diesem Zwecke wurde nun ein kleines (Reise-) Magnetometer gebraucht, dessen Nadel 150 Millim. lang und mit dem Spiegel versehen war. Die Mitte der Drahtrolle wurde von der Mitte jener Nadel 816 Millim., und zwar in der Richtung senkrecht auf den magnetischen Meridian, zuerst nach *Osten*, sodann nach *Westen*, entfernt. Die Drahtrolle wurde dabei in eine solche Lage gebracht, daß ihre verlängerte Axe die Nadel halbirte, d. i. so, daß die Lage der *Ablenkungsrolle* ganz der Lage des *Ablenkungsstabes* entsprach.

Hierauf wurde der Stand des Magnetometers beobachtet, und diese Beobachtung wiederholt, nachdem der Strom in der Rolle umgekehrt worden war, was der Verwechslung der Pole des Ablenkungsstabes entspricht. Aus der Differenz dieser beiden beobachteten Magnetometerstände und derjenigen, welche sich ergab, wenn die Ablenkungsrolle von ihrer *östlichen* Lage in die *westliche* versetzt war, wurde das *Mittel* erhalten:

$$= 89,15 \text{ Skalentheile,}$$

wo der Bogenwerth jedes Skalentheils in Theilen des Halbmessers ausgedrückt

$$= \frac{1}{1990}$$

war.

I. Bestimmung des Widerstandes des um die Inductionsrollen der Maschine gewundenen Drahts.

Die angegebene Methode der Messung wurde nun benutzt, um *zuerst* den Widerstand des Drahts, welcher um die Inductionsrollen der Maschine gewunden war, zu bestimmen. Es war dazu nur nöthig, die vorige Messung zu wiederholen, nachdem noch ein längerer Draht in die Kette eingeschaltet worden war, und zwar in solcher Lage und Entfernung, daß er auf den Stand des Magnetometers keinen Einfluß hatte. Es wurde dazu ein 1664 Berliner Ellen langer Kupferdraht von derselben Sorte, wie derjenige, woraus die Ablenkungsrolle bestand, genommen, und es ergab sich damit im Mittel die Differenz der Magnetometerstände

$$= 58,868 \text{ Skalentheile.}$$

Wendet man nun hierauf die Ohmschen Gesetze an, bezeichnet mit A die galvanomotorische Kraft, mit R die in Berliner Ellen ausgedrückte Länge eines Drahtes von gleicher Art, wie zur Ablenkungsrolle, dessen Widerstand dem Widerstande des um die Inductionsrollen der Maschine gewundenen Drahts gleich ist, und bemerkt man dabei, daß die Verbindungsdrähte der Maschine mit der Ablenkungsrolle 15 Berliner Ellen der angegebenen Drahtsorte aequivalent waren, so ergeben sich aus obigem Versuche folgende zwei Gleichungen:

$$\frac{A}{R + 15 + 370} = 89,15,$$

$$\frac{A}{R + 15 + 370 + 1664} = 58,868,$$

woraus $A = 288380$ und $R = 2850$ folgt, d. h. der Widerstand des um die Inductionsrollen der Maschine gewundenen Drahts war dem Widerstande von 2850 Berliner Ellen Draht von der Sorte, welcher zur Ablenkungsrolle gebraucht wurde, gleich.

Hierbei ist zu erwähnen, daß diese um sechs Inductionsrollen gewundenen Drähte auch so combinirt wer-

den können, daß sie einen sechsmal kürzeren Draht von sechsfachem Querschnitt bilden, ihr Widerstand also sechs- unddreisigmal kleiner ist. Wird dieser Widerstand mit R' bezeichnet, so ist $R' = 79\frac{1}{6}$ Berliner Ellen.

II. Abhängigkeit der Stromstärke von der Schnelligkeit des Wechsels.

Unter *Wechsel* wird der Uebergang der Inductionsrollen von einem Pole zum entgegengesetzten bei der Drehung der Maschine verstanden. Bei jeder Umdrehung der Stöhrerschen Maschine findet also ein sechsmaliger Wechsel statt.

Bei den bisherigen Versuchen war die Maschine immer gleichförmig so gedreht worden, daß 27,9 Wechsel in 1 Secunde stattfanden. Es wurden nun dieselben Versuche wiederholt, zuerst bei 33,48 Wechseln in 1 Secunde, sodann bei 44,64 Wechseln in 1 Secunde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Zahl der Wechsel.	Mittlere Differenz der beobachteten Magnetometerstände.
27,90	89,150
33,48	95,263
44,64	101,646

Es wäre interessant gewesen, diese Versuche noch weiter fortzusetzen und die Zahl der Wechsel in 1 Secunde noch bedeutend zu vermehren, um zu sehen, ob die Stromstärke bei immer zunehmender Geschwindigkeit ein Maximum erreiche, und sodann wieder abnehme, was aus dem vorliegenden Versuche nicht erkenntlich ist: es liefs sich aber diefs nicht mit der Regelmäßigkeit und so lange Zeit, als es zur Ausführung der Messungen nothwendig war, bewerkstelligen.

Wenn das Eisen in den Inductionsrollen vollkom-

men weich wäre, so daß zur Herstellung des magnetischen Gleichgewichts keine merkliche Zeit erfordert würde, so würde die Stromstärke mit der Zahl der Wechsel proportional seyn, d. i.

$$g = an,$$

wenn g die Stromstärke, n die Zahl der Wechsel in 1 Secunde und a eine Constante bezeichnet. Die Coercitivkraft des Eisens, welche desto größeren Einfluß gewinnt, je größer die Zahl der Wechsel ist, macht, daß dieses nicht der Fall ist.

Vorausgesetzt nun, daß mit Beschleunigung der Wechsel die Stromstärke ein Maximum erreicht und von da an wieder abnimmt, läßt sich die Abhängigkeit der Stromstärke von der Zahl der Wechsel durch folgende Gleichung darstellen:

$$g = \frac{an}{1 + bn + cnn},$$

wo a , b und c drei aus den Versuchen zu bestimmende Constante sind, deren Werthe sich aus obigen Versuchen ergeben:

$$a = 5,71435$$

$$b = 0,019393$$

$$c = 0,0003297.$$

Für 18,2 Wechsel in 1 Secunde würde sich hieraus die Stromstärke, nach Skalentheilen gemessen, = 71,5 ergeben. Das Strommaximum findet hiernach für $n = 55$ statt, und ist = 103,1.

III. Maafs der Wirksamkeit der Maschine.

Die Magneto-elektrische Maschine bringt einen Strom hervor, dessen Stärke für gewisse Schnelligkeiten der Wechsel in gegebenen Leitungsdräthen durch obige Versuche näher bestimmt worden ist. Die Wirkungen, welche dadurch hervorgebracht werden können, hängen aber nicht allein von der Stromstärke, sondern auch von der Drahtlänge ab, welche zur Ablenkungsrolle oder zu dem

Multiplicator verwendet werden kann, durch welchen der Strom z. B. auf eine Magnetnadel, oder auf ein Stück weiches Eisen wirkt. Die *Wirksamkeit der Maschine* ist daher mit demselben Rechte nach dieser *Drahtlänge*, wie nach jener *Stromstärke* abzuschätzen, und kann folglich durch das *Product beider* gemessen werden. Nach Verschiedenheit der Umstände erhält dieses Product verschiedene Werthe, unter denen eines ein *Maximum* ist. Dieses letztere soll vorzugsweise zum *Maafs der Wirksamkeit der Maschine* genommen werden.

Jenes Product ist ein Maximum, wenn erstens der ganze Leitungsdraht ausserhalb der Maschine zum wirkenden Multiplicator oder zur Ablenkungsrolle verwendet wird; zweitens der Widerstand in dem äusseren Leitungsdrahte dem Widerstande des Drahtes in der Maschine gleich ist. Bei Stöhrer's Maschine findet dies statt, wenn der äussere Draht (von der Sorte der Ablenkungsrolle) 2850 Berliner Ellen lang ist, wo dann die Stromstärke nach dem Ohmschen Gesetze

$$= \frac{A}{2 \cdot 2850}$$

seyn würde. Da A aus obigen Versuchen gefunden worden ist:

$$A = 288380,$$

so ergibt sich jene Stromstärke hieraus:

$$\frac{A}{2 \cdot 2850} = 50,6.$$

Wird diese mit der Drahtlänge = 2850 multiplicirt, so erhält man das Maafs der Wirksamkeit

$$= \frac{1}{2} A = 144190.$$

Diese Bestimmung gilt für 27,9 Wechsel in 1 Secunde. Für 18,2 Wechsel in 1 Secunde, wo

$$\frac{A}{2850 + 15 + 370} = 71,5$$

gewesen seyn würde, also

$$A = 231300,$$

ergiebt sich die Stromstärke in einem 2850 Ellen langen
äußern Leitungsdrahte

$$\frac{A}{2 \cdot 2850} = 40,58,$$

und durch Multiplication mit der Drahtlänge = 2850 das
Maafs der Wirksamkeit der Maschine

$$\frac{1}{2} A = 115650.$$

IV. Vergleichung der Wirksamkeit der Maschine bei ver- schiedener Combination der Drähte.

Es ist schon erwähnt worden, daß die Drähte der
Inductionsrollen in der Maschine auch so verbunden wer-
den können, daß sie einen sechsmal kürzeren Draht von
sechsfachem Querschnitte darstellen, dessen Widerstand
sechsenddreisigmal kleiner = $79\frac{1}{6}$ Berliner Ellen ist.

Bei dieser zweiten Combination der Drähte wurden
nun ähnliche Versuche wie bei der ersten ausgeführt, und
es ergaben sich daraus für 27,9 Wechsel in 1 Secunde
folgende Gleichungen:

$$\frac{A}{79\frac{1}{6} + 15 + 370} = 78,479,$$

$$\frac{A}{79\frac{1}{6} + 15 + 370 + 831} = 26,625,$$

woraus der Werth von A im Mittel gefunden wird:

$$A = 35500,$$

folglich das Maafs der Wirksamkeit der Maschine bei
dieser zweiten Combination der Drähte

$$= \frac{1}{2} A = 17750.$$

Wollte man nun auf diese Angaben eine Verglei-
chung der Wirksamkeit der Maschine bei diesen verschie-
denen Combinationen der Inductionsrollen begründen, so
müßte man zuvor die Leitungsdrähte, durch welche die
Maschine wirkt, auf aequivalente Drähte von gleicher Masse
reduciren.

Nun ist ein $79\frac{1}{6}$ Ellen langer Draht mit einem Drahte
von sechsfacher Länge und sechsfachem Querschnitt aequi-

valent, und dieser würde gleiche Masse haben, wie der 2850 Ellen lange Draht, welcher im ersteren Falle als Schließungsdraht angenommen worden ist. Durch Substitution dieses acquivalenten Drahts erhält man aber einen sechsmal größeren Werth als Maafs der Wirksamkeit der Maschine, nämlich

106500,

welcher nun vergleichbar ist mit dem für die erste Combination der Drähte erhaltenen Resultate

144190.

Man sieht daraus, dafs die Wirksamkeit der Maschine bei 27,9 Wechsell in 1 Secunde nach der ersten Combination der Drähte beträchtlich gröfser, als nach der zweiten ist.

In der That wäre eine Gleichheit der Wirksamkeit in beiden Fällen nur dann zu erwarten, wenn die Induction in allen sechs Inductionsrollen gleichzeitig als ganz gleich vorausgesetzt werden dürfte; wenn dies nicht der Fall ist, so mufs die Wirksamkeit bei der zweiten Combinationsweise nothwendig geschwächt werden.

V. Vergleichung der Wirksamkeit der Stöhrerschen Maschine mit einer Maschine von Oertling.

Das physikalische Institut in Leipzig besitzt eine vortrefflich construirte magneto-elektrische Maschine von Oertling in Berlin. Es schien nun interessant, die Wirksamkeit auch dieser Maschine auf dieselbe Weise, wie die der Stöhrerschen, zu bestimmen. In dieser Absicht sind mit der Oertlingschen Maschine ähnliche Versuche, wie die oben beschriebenen, gemacht worden, aus denen sich den Ohmschen Gesetzen gemäß folgende Gleichungen ergeben haben:

$$\frac{A}{R + 15 + 370} = 24,425,$$

$$\frac{A}{R + 15 + 370 + 834} = 9,982,$$

woraus

$$A=14079$$

$$R=191,4$$

folglich die Stromstärke in einem 191,4 Berliner Ellen langen Schließungsdrahte von der mehrmals bezeichneten Sorte

$$= \frac{14079}{2 \cdot 191,4} = 36,8.$$

Würde man nun bei dieser Maschine einen 191,4 Berliner Ellen langen Kupferdraht von der früher bezeichneten Sorte zum Schließungsdraht gebrauchen, so würde derselbe eine 14,89 mal geringere Masse, als der 2850 Berliner Ellen lange Schließungsdraht der Stöhrerschen Maschine besitzen. Um beide Schließungsdrähte auf gleiche Massen zu reduciren, können wir statt des ersteren einen äquivalenten Draht von 3,859 facher Länge und 3,859 fachem Querschnitt einführen, der mit dem von 2850 Ellen Länge gleiche Masse hat. Das Maafs für die Wirksamkeit der Oertlingschen Maschine ergibt sich dann

$$= 3,859 \cdot \frac{1}{4} \cdot A = 27165.$$

Dieses Resultat, welches für 18,2 Wechseln in 1 Secunde gilt, ist also vergleichbar mit dem oben bei gleichem Wechsel für die Stöhrersche Maschine erhaltenen Resultate

$$= 115650.$$

Hierbei ist aber zu beachten, daß die Stöhrersche Maschine als ein Complex dreier Oertlingschen Maschinen zu betrachten ist, weil sie sechs Inductionsrollen mit drei Hufeisenmagneten umfaßt, so daß ein Wechsel von sechs Inductionsrollen immer zugleich stattfindet, während die Oertlingsche Maschine nur zwei Inductionsrollen mit einem Hufeisenmagnet enthält, so daß zugleich immer nur ein Wechsel von zwei Inductionsrollen zugleich eintritt. Hiernach erhält man also das Verhältniß der Wirksamkeit einer gleichen Zahl von Elementen in beiden Maschinen

$$27165 : \frac{115650}{3} = 1 : 1,42.$$

Also auch dann, wenn man die Maschine in ihren einzelnen Elementen betrachtet, bleibt der Stöhrerschen Maschine ein erheblicher Vorzug. Der Grund hiervon lag in dem Mangel des Commutators bei der Oertlingschen Maschine. Es war hier nämlich zu obigen Versuchen statt der Commutation bloß die Einrichtung getroffen, daß die Kette einen Wechsel um den andern ganz gelöst wurde, woraus folgt, daß nur der halbe Strom erhalten wird, wie bei Anwendung eines Commutators. Das Verhältniß gleicher Zahl von Elementen in Oertlings und Stöhrers Maschine würde sich also, wenn beide gleiche Commutatoren hätten, wie 1:0,71 ergeben haben. Ein solches Resultat war aber zu erwarten, weil der Magnet der Oertlingschen Maschine bedeutend größer ist, als der Magnet in der Stöhrerschen Maschine.

VI. Die Wirksamkeit magneto-elektrischer Maschinen nach absolutem Maasse,

Aus dem Vorhergehenden läßt sich entnehmen, daß zur Vergleichung der Wirksamkeit verschiedener Maschinen nöthig ist:

- 1) *Gleiche Geschwindigkeit des Wechsels zum Grunde zu legen;*
- 2) *die Wirksamkeit nach dem Producte der Stromstärke in die Länge des disponiblen Schließungsdrahtes zu beurtheilen;*
- 3) *den disponiblen Schließungsdraht bei jeder Maschine dabei so abzumessen, daß die Hälfte des Gesamtwiderstandes in der Kette auf ihn kommt;*
- 4) *endlich nach den Gesetzen aequivalenter Leitungsdrähte die disponiblen Schließungsdrähte der verschiedenen Maschinen auf gleiche Massen von gleichem Metall zu reduciren.*

Die Vergleichung der Wirksamkeit solcher Maschinen läßt sich endlich noch auf die mit andern Stromquellen ausdehnen, wobei es jedoch von Belang seyn

würde, wenn man entweder das Maximum der Stromstärke, welches durch Beschleunigung des Wechsels erreichbar wäre, wenn ein solches existirte, oder wenn kein solches stattfände, die Gränze zum Grunde legen könnte, welcher die Stromstärke mit zunehmender Schnelligkeit des Wechsels sich näherte.

Allen diesen Bestimmungen über die Wirksamkeit magneto-elektrischer Maschinen kann endlich aber ein noch höherer Werth, als diese Vergleichenungen haben, ertheilt werden, wenn man sie auf absolutes Maafs reducirt, wodurch sie unabhängig von den Instrumenten werden, welche man benutzt hat, und von Ort und Zeit, wo die Versuche gemacht wurden. Methode und Hilfsmittel sind dazu vorhanden.

Denn es kommt dabei hauptsächlich nur auf die Bestimmung der *Stromstärke* nach absolutem Maafse an, die ich schon im LV. Bande dieser Annalen erläutert habe, und die sich auch aus den hier beschriebenen Versuchen leicht ableiten läßt.

Wir setzen, zum Zweck dieser absoluten Bestimmung 1 Wechsel in 1 Secunde voraus.

Die Stromstärke ist dafür in Skalentheilen bestimmt worden

$$= 5,74435 \text{ Skalentheile } ^1),$$

welche die *doppelte* durch die Ablenkungsrolle hervor-gebrachte Ablenkung der Magnetnadel vom magnetischen Meridian angeben.

Die *einfache* Ablenkung ist also halb so groß, und läßt sich durch Multiplication mit dem absoluten (in Theilen des Halbmessers ausgedrückten) Bogenwerth eines Skalentheils $= \frac{1}{1990}$ nach absolutem Maafse bestimmen

$$= \frac{5,74435}{2 \cdot 1990} = 0,0014433.$$

Die auf die Magnetnadel wirkende Kraft, welche diese

1) Hierbei wird von dem Einflusse der Coercitivkraft des Eisens abstrahirt.

Ablenkung der Magnetenadel hervorbrachte, verhält sich nun zur Kraft, mit welcher die Erde auf die Nadel wirkt, wie dieser Bruch zur Einheit, oder jene Kraft kann ausgedrückt werden durch

$$0,0014433 \cdot T,$$

wo T den Erdmagnetismus bezeichnet.

Der Erdmagnetismus, nach absolutem Maafse bestimmt, war nun für Leipzig durch besondere Versuche gefunden worden:

$$T = 1,82.$$

Jene Kraft wird also nach absolutem Maafs gefunden:

$$= 0,0014433 \cdot 1,82 = 0,0026268.$$

Diese Kraft war nun von der Ablenkungsrolle aus der Entfernung von 816 Millim. auf die Magnetenadel ausgeübt worden. Wir können leicht den Magnetismus M eines Ablenkungsstabes nach absolutem Maafs bestimmen; der, an die Stelle und in die der *Ablenkungsrolle* entsprechende Lage gebracht, die nämliche Kraft auf die Magnetenadel ausgeübt haben würde, nämlich nach der bekannten Gleichung (wenn wir das Glied vernachlässigen, in dessen Nenner die fünfte Potenz der Entfernung steht):

$$\text{tang } \varphi = \frac{2 M}{T} \cdot \frac{1}{R^3},$$

wo in unserm Falle

$$T \cdot \text{tang } \varphi = 0,0026268$$

$$R = 816$$

zu setzen ist, folglich

$$M = 713630.$$

Die Stromstärke nach absolutem Maafse nach der in diesen Annalen Bd. LV, S. 31 gegebenen Bestimmung wird nun aus diesem Werthe von M gefunden, wenn man ihn mit derjenigen Fläche S dividirt, welche von dem Drahte der Ablenkungsrolle umwunden wird.

Aus der Zahl der Windungen und deren Durchmesser ist diese Fläche in Quadratmillimetern, welche

nach den von Gauß gewählten Grundmaassen als Flächenmaass zu betrachten sind, berechnet worden:

$$S = 8313440,$$

woraus sich also die Stromstärke nach absolutem Maasse ergibt:

$$\frac{713630}{8313440} = 0,08584.$$

Ueber diesen Strom disponirt man nach den oben gegebenen Bestimmungen in einem Drahte von 2850 Berliner Ellen = 1788600 Millim. Länge, dessen Masse 5825800 Milligr.

betrug. Zur absoluten Bestimmung ist nun statt dessen ein aequivalenter Draht von der Masseneinheit, d. i. ein Milligramm, zu setzen. Ein solcher Draht muß $\sqrt{5825800} = 2413,7$ mal kürzer seyn und 1413,7mal kleineren Querschnitt haben, d. i. er wird

$$\frac{1788600}{2413,7} = 741 \text{ Millim.}$$

lang seyn.

Hieraus wird nun endlich die Wirksamkeit der Maschine auf absolute Maasse (auf 1 Wechsel in 1 Secunde und auf 1 Milligr. Masse des disponiblen Schließungsdrahtes) reducirt erhalten, wenn man diese Länge von 741 Millim. mit der Stromstärke 0,08584 multiplicirt

$$= 63,6.$$

Für n Wechsel in 1 Secunde und für m Milligr. Masse des disponiblen Schließungsdrahtes erhält man im Allgemeinen hieraus die Wirksamkeit nach absolutem Maasse

$$= 63,6 \cdot \frac{n \cdot \sqrt{m}}{1 + 0,019393 \cdot n + 0,0003297 \cdot nn},$$

wobei immer vorausgesetzt wird, daß der Widerstand des disponiblen Schließungsdrahtes die Hälfte des Gesamtwiderstandes in der Kette betrage; für ein gegebenes m wird dieser Werth ein Maximum für $n = 55$. Obiger Ausdruck erhält dann den Werth

$$63,6 \cdot \frac{55 \cdot \sqrt{m}}{2 + 0,019393 \cdot 55} = 1141,7 \cdot \sqrt{m}.$$

Um diese größte Wirksamkeit, deren unsere magneto-elektrische Maschine fähig ist, mit der Wirksamkeit anderer Quellen des Galvanismus zu vergleichen, wollen wir beispielsweise die *Kohlenzinkkette* von Bunsen wählen, über welche Hr. Dr. Casselmann in Marburg, unter Bunsen's Leitung, eine sehr interessante Schrift herausgegeben hat:

„Ueber die galvanische Kohlenzinkkette und einige mit derselben angestellte Beobachtungen. Marburg, 1843.“
Aus den in der zu S. 37 dieser Schrift gehörigen Tafel mitgetheilten Beobachtungen ergibt sich (wenn man den ersten sehr abweichenden Versuch ausscheidet) für die Stromstärke *nach absolutem Maafse*, der Ausdruck

$$\frac{600000}{3387 + r}$$

folglich für $r = 3387$

$$= 88,575.$$

Diese Stromstärke wirkt dabei in einem 3387 Millim. langen Drahte von 1 Quadratmillim. Querschnitt, dessen Masse

$$= 3387 \cdot 8,878 \text{ Milligr.}$$

betrug, d. h.

$$m = 30068.$$

Hiernach ist das Maafs der Wirksamkeit eines solchen Bechers

$$= \frac{88,575 \cdot 3387}{\sqrt{30068}} \cdot \sqrt{m} = 1730 \cdot \sqrt{m}.$$

Hieraus ergibt sich also, daß die Stöhrersche Maschine bei 55 Wechselln in 1 Secunde einem Bunsenschen Becher an Wirksamkeit nur etwa um ein Drittel nachsteht: ein Resultat, was die Erwartungen, die man von solchen magneto-elektrischen Maschinen gehegt hat, fast zu übertreffen scheint.

Diese Maschinen werden ohne Zweifel mit der Zeit eine noch größere praktische Wichtigkeit erlangen. Denn wenn auch vor der Hand noch ihre Wirksamkeit von vie-

len andern galvanischen Apparaten übertroffen wird, und auch nicht zu erwarten steht, daß durch bessere Construction so viel erreicht werde, wie mit hydrogalvanischen Ketten, so haben sie doch darin einen großen praktischen Vorzug vor letzteren, daß sie unveränderlich und unabhängig von allen chemischen Processen sind. Sie gewähren für alle Zwecke, zu welchen ihre Kraft genügt, die größte Bequemlichkeit im Gebrauche, weil sie ohne Vorbereitung jederzeit fertig und anwendbar sind, sobald nur ein Rad oder eine Kurbel gedreht wird. Der praktische Gebrauch der Maschine wird mit ihren Leistungen sich schnell erweitern. Es ist daher wichtig, daß jede Verbesserung geprüft und das Wachsthum der Leistungen Schritt für Schritt verfolgt werde.

Dazu führen solche Bestimmungen über ihre Wirksamkeit, wie hier eine solche beispielsweise gegeben worden ist.

Es wäre zu wünschen, daß solche Bestimmungen häufiger gemacht würden; durch dieselben kann der Wett-eifer unter den Künstlern belebt und in der Folge die beste Einsicht über die allmälige Vervollkommnung der Maschine gewonnen werden.

Aus dem gegebenen Beispiele geht übrigens hervor, daß solche Bestimmungen weder große Hülfsmittel, noch viele Arbeit fordern; alle dazu nöthigen Versuche lassen sich mit vorbereitetem Apparate in einer Stunde bequem ausführen.

Auch zur Verständigung zwischen Bestellern und Verfertignern solcher Maschinen sind solche Bestimmungen ein wesentliches Bedürfnis, und können keinesweges durch die bei aller Weitläufigkeit doch stets unvollständigen Beschreibungen der mit solchen Maschinen hervorgebrachten Wirkungen ersetzt werden. Wie die Besteller und Verfertiger von Dampfmaschinen über die Zahl der Pferdekkräfte, womit sie arbeiten sollen, übereinkommen; auf ähnliche Weise sollte bei Bestellung magneto-elektrischer

Maschinen verfahren werden, indem nach den gegebenen Vorschriften die Leistungen der Maschinen vorausbestimmt und nachher erprobt würden.

Schließlich will ich noch eine Bemerkung über die größte *magnetische Wirksamkeit* der Maschine beifügen. Der Schließungsdraht der Maschine besitzt bekanntlich *magnetische Kräfte*, die nicht blos von der *Stromstärke* und *Drahtlänge*, sondern auch von der *Form des Drahtes* abhängen. Nach Verschiedenheit der Form, welche dem Drahte gegeben wird, kommt ihm ein verschiedenes *magnetisches Moment* (der Definition gemäß, welche davon in der Lehre vom Magnetismus gegeben wird) zu. Für eine bestimmte Form des Drahtes wird dieses Moment ein Maximum, und diese Form ist die *Kreisform*.

Setzen wir diese Kreisform voraus, so ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß, wenn wir zum Schließungsdrahte successive verschiedene *aequivalente Drähte von demselben Metalle* (Kupfer) nehmen, d. h. Drähte, deren Längen und Querschnitte in dem nämlichen Verhältnisse stehen, die also ihrer *Masse* nach verschieden sind, ihre *magnetischen Momente* ihren *Massen direct proportional* sind. Man kann dieses Verhältniß benutzen zur Vergleichung dieser Schließungsdrähte mit Stahlmagneten.

Dasselbe Gesetz findet nämlich auch auf Stahl Anwendung, bei gleicher Beschaffenheit des Stahles, ähnlicher Form und beim Maximum der Magnetisirung; und es hat sich bei günstiger Form das *magnetische Moment für die Masseneinheit*, d. i. für 1 Milligrm. Stahl ungefähr $= 400$ Einheiten nach absolutem Maafse ergeben.

Für die Masseneinheit, d. i. für 1 Milligrm. Kupfer, unserer aequivalenten Schließungsdrähte ergibt sich nun nach obigen Versuchen noch ein viel größeres magnetisches Moment (vorausgesetzt, daß 55 Wechsel in 1 Secunde stattfinden, und daß der Widerstand unserer aequi-

valenten Schließungsdrähte dem Widerstande der Induc-
torrollen gleich ist), nämlich

$= 67326$ Einheiten
nach absolutem Maasse. Man findet dieses leicht, wenn
man beachtet, daß dieses magnetische Moment eines Kreis-
stromes erhalten wird, wenn man die *Kreisfläche* s mit
der *Stromstärke* g multiplicirt. Nun haben wir oben die
Länge eines solchen aequivalenten Leitungsdrahtes von
1 Milligrm. Masse

$= 741$ Millim.,
gefunden; folglich ergibt sich die Fläche s eines Krei-
ses, dessen Umfang 741 Millim. beträgt,

$$s = \frac{741^2}{4\pi}.$$

Ferner war für diesen Draht das Maass der Wirk-
samkeit der Maschine

$$= 741g = 1141,7.$$

Aus diesen beiden Bestimmungen erhält man also:

$$gs = 1141,7 \cdot \frac{741}{4\pi} = 67326.$$

Ist nun die Masse eines aequivalenten Drahtes $= m$ Mil-
ligramm, so ist seine Länge, und folglich auch sein Quer-
schnitt, \sqrt{m} mal größer, während g unverändert bleibt.
Wird aber die Länge des Drahtes oder der Umfang des
Kreises \sqrt{m} mal größer, so wird die Kreisfläche m mal
größer, folglich das *magnetische Moment*

$$= gs = 67326 \cdot m,$$

d. h. die *magnetischen Momente* verhalten sich den *Mas-
sen der Drähte proportional*, wie oben angegeben wor-
den ist.

Tabelle XXI.

Länge der Stange = 3',5. Anzahl der elektromagnetischen Windungen = 524. Berechnung nach der Formel $\alpha' = \text{arc. sin}(z = 0,43681 - 0,000196 y^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.-Spirale von d. Mitt. d. Stange = y in $\frac{1}{4}$.	Halber beobachteter Ablenkungswinkel = $\frac{1}{2}\alpha$.			$\sin \frac{1}{2}\alpha = z$.		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = \text{arc. sin } z$.	Differenz = $\frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden.	Beobachtet.	Berechnet.		
0	25° 46'	25° 47'	25° 46'	0,43471	(0,43681)	25° 54'	— 8'
1	—	—	—	—	0,43662	—	—
3	—	—	—	—	0,43541	—	—
5	25 23'	25 33'	25 28'	0,42999	0,43191	23 35'	— 7'
7	—	—	—	—	0,42722	—	—
9	24 46'	25 4'	24 55'	0,42130	0,42095	24 54'	+ 1'
11	—	—	—	—	0,41312	—	—
13	23 44'	24 12'	23 58'	0,40620	0,40372	23 49'	+ 9'
15	—	—	—	—	0,39475	—	—
17	22 21'	22 43'	22 32'	0,38322	0,38022	22 21'	+ 12'
19	—	—	—	—	0,36612	—	—
21	20 31'	20 55'	20 43'	0,35375	0,35045	20 31'	+ 13'
23	—	—	—	—	0,33322	—	—
25	18 21'	18 57'	18 39'	0,31979	0,31442	18 20'	+ 19'
27	—	—	—	—	0,29412	—	—
29	15 30'	16 23'	15 57'	0,27480	0,27213	15 48'	+ 9'
31	—	—	—	—	0,24863	—	—
33	12 19'	13 14'	12 46'	0,22098	0,22356	12 55'	— 9'
35	—	—	—	—	0,19693	—	—
37	8 35'	9 31'	9 3'	0,15730	0,16874	9 43'	— 40'
39	—	—	—	—	0,13897	—	—
41	3 32'	—	3 32'	0,06163	0,10764	6 11'	—
$\Sigma = 6,75885$							

Tabelle XXII.

Länge der Stange = 4'. Anzahl der elektromagnetischen Windungen = 596. Berechnung nach der Formel $\frac{1}{2}\alpha' = \arcsin(z = 0,53033 - 0,000184 J^2)$.

Entf. d. Mitte d. Ind.- Spirale von d. Mitte d. Stange = y in $\frac{1}{2}l$.	Halber beobachteter Ablenkungswinkel = $\frac{1}{2}\alpha$.			$\sin \frac{1}{2}\alpha = z$.		Berechneter Winkel $\frac{1}{2}\alpha' = \arcsin z$.	Differenz = $\frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
	Rechts.	Links.	Mittel aus beiden	Beobachtet.	Berechnet.		
0	31° 46',5	31° 49',5	31° 48'	0,52690	(0,53033)	32° 2'	- 14'
1	—	—	—	—	0,53015	—	—
3	31 45'	31 42	31 44'	0,52596	0,52867	31 55'	- 11'
5	—	—	—	—	0,52572	—	—
7	31 31',5	31 13'	31 22'	0,52051	0,52130	31 25'	- 3'
9	—	—	—	—	0,51540	—	—
11	30 20'	30 20'	30 20'	0,50503	0,50803	30 32'	- 12'
13	—	—	—	—	0,49918	—	—
15	29 28'	29 14'	29 21'	0,49014	0,48886	29 16'	+ 5'
17	—	—	—	—	0,47706	—	—
19	27 52'	27 56'	27 54'	0,46793	0,46376	27 38'	+ 17'
21	—	—	—	—	0,44905	—	—
23	26 7'	26 3'	26 5'	0,43968	0,43281	25 39'	+ 26'
25	—	—	—	—	0,41513	—	—
27	23 43'	23 47'	23 45'	0,40275	0,39596	23 20'	+ 25'
29	—	—	—	—	0,37532	—	—
31	21 10'	21 9'	21 10'	0,36108	0,35320	20 41'	+ 29'
33	—	—	—	—	0,32961	—	—
35	17 57'	18 3'	18	0,30902	0,30454	17 44'	+ 16'
37	—	—	—	—	0,27800	—	—
39	14 14'	14 26'	14 20'	0,24756	0,24998	14 29'	- 9'
41	—	—	—	—	0,22049	—	—
43	9 42'	9 57'	9 49',5	0,17078	0,18953	10 56'	- 1° 6',5
45	—	—	—	—	0,15799	—	—
47	3 53',25	4	3 57'	0,06888	0,12317	7 4'	—

$\Sigma = 9,33291$.

Bei den meisten der vorstehenden Beobachtungsreihen, besonders bei denen mit den Eisencylindern von größern Dimensionen, finden die größten Abweichungen an den Enden derselben statt; auch sind diese Werthe bei der Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate nicht mit hinzugezogen worden. Aber es sind nicht minder, wie schon erwähnt, bei mehreren dieser Individuen sehr beträchtliche Unterschiede vorhanden, zwischen

den in der zweiten und dritten Columne angegebenen Werthen. Hierbei ist indessen beachtungswerth, dafs diese Differenzen, mit sehr wenigen Ausnahmen, immer mit gleichen Zeichen behaftet sind, so dafs die Schenkel, wenn man sie beide auf einer Seite aufrüge, sich nirgends schneiden würden. Dieses spricht dafür, dafs diese Unterschiede nicht von Beobachtungsfehlern herrühren, sondern von einer wirklichen Verschiebung der magnetischen Mitte, deren wahrscheinliche Stelle durch die ebenfalls oben erwähnte dritte Constante gefunden werden könnte. Dafs übrigens bei allen sieben Versuchsreihen die berechneten und die beobachteten Curven sich regelmäfsig in vier Punkten schneiden, wie sich schon aus der regelmäfsig abwechselnden Aufeinanderfolge der Zeichen ergibt, wollten wir blofs andeuten, weil es scheint, dafs dieses regelmäfsige Verhalten den zufälligen Umständen oder Beobachtungsfehlern nicht allein zugeschrieben werden darf.

38) Wenn die zu jedem Eisencylinder gehörige elektro-magnetische Spirale ihrer ganzen Länge nach mit einer Inductionsspirale bedeckt wird, so erhält man einen Inductionsstrom, welcher der in dem ganzen Eisencylinder zerlegten Quantität des magnetischen Fluidums proportional ist. Zugleich mufs dieser Inductionsstrom der Summe der an den successiven Schichten beobachteten Ströme oder dem Flächeninhalte der ganzen Curve gleich seyn. Eine solche Beobachtungsreihe konnten wir aber erst eine geraume Zeit nach diesen ersten sieben Versuchsreihen anstellen. Es war daher nöthig, die Apparate zu prüfen, weil möglicherweise irgend eine Veränderung in denselben vorgegangen seyn konnte, und einige von den ältern Beobachtungen zu wiederholen, um die folgenden Versuche mit denselben in Relation bringen zu können. Wir wählten hierzu die beiden Eisencylinder von $2'$ und von $2\frac{1}{2}'$, und erhielten die folgenden übersichtlich zusammengestellten Resultate.

	Cylinder von 2'.		Cylinder von 2½'.
Stelle der Inductionspirale	0	3	0
die neuen Beobachtungen	11° 30'	11° 15'	15° 49,5'
die ältern s. Tab. XVIII u. XIX	12° 1'5	11° 32,6	16° 41'

es ergibt sich hieraus

$$\frac{\sin 12^{\circ} 1'5}{\sin 11^{\circ} 30'} = 1,045$$

$$\frac{\sin 11^{\circ} 3'6}{\sin 11^{\circ} 15'} = 1,056$$

$$\frac{\sin 16^{\circ} 41'}{\sin 15^{\circ} 49,5'} = 1,053$$

im Mittel 1,051.

Mit diesem Factor 1,051 müssen also die nun folgenden Beobachtungen multiplicirt werden, um mit den sieben früheren Beobachtungsreihen verglichen werden zu können. Zu diesen Beobachtungen hatten wir acht Inductionsspiralen, jede von 6" Länge, anfertigen lassen, die dicht an einander schlossen, wenn die, der Länge des zu untersuchenden Eisenkerns entsprechende Anzahl auf die elektro-magnetische Spirale geschoben wurde. Diese Inductionsspiralen befanden sich, wie wir es auch bei andern Gelegenheiten gethan hatten, immer sämmtliche zugleich in der Inductionskette, um bei allen Versuchen einen constanten Leitungswiderstand zu haben. Besonders angestellte Messungen, wobei der Leitungswiderstand der bei den frühern sieben Versuchsreihen gebrauchten 1zölligen Spirale von 123 Windungen, und die gegenwärtigen acht Spiralen, in Windungen eines hierzu gebrauchten Agometers ausgedrückt wurden, ergaben:

I. für den L. W. der kleinen Spi-

rale incl. Induct.-Multiplicator 14,150 Windungen,

II. für den L. W. der acht Spira-

len incl. Induct.-Multiplicator 6,876 Windungen.

Es muß noch erwähnt werden, daß bei den frühern Versuchen ein Hilfsdraht in die Inductionskette einge-

schaltet worden war, um den Strom der Empfindlichkeit des Multipliers gemäß schwächen zu können. Da der L. W. dieses Hilfsdrahts 6,358 Windungen war, so betrug also der Leitungswiderstand der ganzen Inductionskette bei den frühern Versuchen

$$6,876 + 6,358 = 13,234.$$

Bei den gegenwärtigen Versuchen wurde, um diese Regulirung des Inductionstroms durch Einschaltung bekannter Leitungswiderstände bewirken zu können, das Agometer unmittelbar eingeschaltet.

Zur vollständigen Vergleichung beider Beobachtungsreihen ist endlich auch Rücksicht zu nehmen auf die jedesmalige Anzahl der inducirten Windungen. Man wird bemerkt haben, daß die in den sechsten Columnen der Tab. XVI bis Tab. XXII enthaltenen Zahlen am Ende summirt worden sind, und kann sich vorstellen, daß man eben diese Summen erhalten haben würde, wenn die Eisencylinder der ganzen Länge mit solchen 1zölligen Spiralen, jede von 123 Windungen, bedeckt gewesen wären. Die jedesmalige Anzahl der Windungen ist daher $n \cdot 123$, wo n die Länge der Cylinder in Zollen ist. In der Tab. XXIII sind alle bei diesen Versuchen vorkommenden Constanten zusammengestellt, und daraus in der sechsten Columnne die Coëfficienten berechnet, womit die nachfolgenden Beobachtungen $\sin \frac{1}{2} \beta$ multiplicirt werden müssen, um mit den erwähnten Summen 2Σ der frühern Versuche verglichen werden zu können.

Tabelle XXIII.

Länge der Cylinder in Zolln <i>n</i> .	Anzahl d. Windungen		Leitungswiderstand der Inductionskette.		$y = \frac{1,051 \cdot ml}{m' l}$
	bei den früheren Versuchen 123. $n=m$.	bei den gegenwärtigen Versuchen m' .	bei den früheren Versuchen l .	bei den gegenwärtigen Versuchen l' .	
12	1476	194	13,234	14,150	8,5493
18	2214	286	13,234	24,150	14,8477
24	2952	379	13,234	39,150	24,2750
30	3690	471	13,234	39,150	24,3607
36	4428	563	13,234	39,150	24,4557
42	5166	660	13,234	39,150	24,3366
48	5904	759	13,234	39,150	24,1835

Die folgende Tabelle XXIV enthält nun die mit den obigen sieben Eisencylindern in Bezug auf die ganze Quantität des in ihnen zerlegten magnetischen Fluidums angestellten Versuche. In der ersten Columnne ist die Länge der Eisencylinder, in der zweiten die Hälfte der beobachteten Winkel, in der dritten der Werth von $y \cdot \sin \frac{1}{2} \beta$, und in der vierten die aus den Tab. XVI bis XXII entnommenen Summen von 2Σ angegeben.

Tabelle XXIV ¹⁾.

Länge der Cylinder in Fussen.	Beobacht. Winkel von $\frac{1}{2} \beta$.	$y \cdot \sin \frac{1}{2} \beta$.	2Σ .	Corrigirter WVerth v. $y \cdot \sin \frac{1}{2} \beta$.	$\frac{y \cdot \sin \frac{1}{2} \beta}{4 l^2}$.
1	4° 22',5	0,65217	0,66686	0,63932	0,15983
1½	7 8',25	1,84056	1,83074	1,82234	0,20248
2	8 46',5	3,69470	3,69168	3,65812	0,22863
2½	14 49',5	6,23319	6,40294	6,20218	0,24805
3	23 4',5	9,58518	9,89836	9,58518	0,26625
3½	32 12'	12,96850	13,51770	12,98939	0,26509
4	45 42'	17,30814	18,66582	17,41820	0,27216

1) In Bezug auf die fünfte und sechste Columnne der vorstehenden Tabelle s. Art. 40.

Die ziemlich gute Uebereinstimmung der Zahlen in den dritten und vierten Columnen bestätigt also unsere Ansicht, *dafs die Summe der in den einzelnen Schichten beobachteten Magnetismen der ganzen gemessenen Quantität des zerlegten magnetischen Fluidums gleich ist.* Wir müssen überdies hierbei bemerken, dafs die Summen Σ nicht aus den wirklich beobachteten Werthen, sondern aus den nach der Form der Parabel berechneten entstanden sind. Eine Uebersicht der graphischen Verzeichnung, Taf. II, zeigt aber sogleich, dafs überall der Flächeninhalt der berechneten Curve gröfser ist, als der Flächeninhalt der beobachteten Curve, die, der Natur der Sache nach, mit unsern jetzigen Beobachtungen besser übereinstimmen müfste. Hiernach würden sich also die Unterschiede der Zahlen der dritten und vierten Columnen noch mehr reduciren.

39) Die Curven, welche wir Taf. II aufgezeichnet haben, repräsentiren nicht die wahre magnetische Vertheilung in den verschiedenen Eisencylindern. Die Ordinaten stellen Flächenräume dar und sind proportional den Curvenabschnitten der *wahren magnetischen Vertheilungscurve*, die begränzt werden: durch ein der Länge der Inductionsspirale entsprechendes Stück der Abscissenaxe, durch die dazu gehörigen Ordinaten und durch das dazwischen liegende Bogenstück. Nennen wir die Ordinaten dieser neuen Curve $z' = \varphi(y)$, und nehmen die Hälfte der Länge unserer Inductionsspirale zur Einheit an, so sind diese Curvenabschnitte, die wir gemessen und in den fünften und sechsten Columnen der obigen Tabellen zusammengestellt haben.

$$\int_{y-1}^{y+1} z' dy = z = a - by^2,$$

wo a und b die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Constanten sind. Aus diesem begränzten Integrale läfst sich nun die Form der wahren Vertheilungscurve $z' = \varphi(y)$ ableiten, die, wie wir sehen wer-

den, wieder eine appollonische Parabel ist. In der That setzen wir

$$z' = a' - b'y^2,$$

so ist

$$\int_{y-1}^{y+1} (a' - b'y^2) dy = 2(a' - \frac{1}{3}b') - 2b'y^2 = a - by^2,$$

woraus sich die neuen Constanten a' , b' ergeben

$$a' = \frac{a}{2} + \frac{1}{6}b,$$

$$b' = \frac{1}{2}b.$$

Wonach also die Gleichung der wahren Vertheilungscurve

$$z' = \frac{a}{2} + \frac{1}{6}b - \frac{1}{2}by^2$$

wird. Hieraus erhält man nun den Inhalt des ganzen Parabelabschnittes oder den totalen Magnetismus

$$M = 2 \int_0^{\frac{l}{2}} z' dy = \left(\frac{a}{2} + \frac{1}{6}b \right) l - \frac{1}{24}bl^3,$$

wo l die Länge der Cylinder in halben Zollen gemessen bedeutet, und wo a und b aus den verschiedenen Versuchstabellen entnommen werden müssen. Die nach dieser Formel ausgeführte Berechnung stimmte, wie natürlich, mit den Summen 2Σ der sechsten Columnen überein, und bot eine gute Controle in dieser Beziehung dar.

40) Wollen wir die Beobachtungen der einzelnen Cylinder unter sich vergleichen, so müssen wir noch eine kleine Correction anbringen. Wir sehen nämlich aus den in den Ueberschriften der Tabellen befindlichen Zahlen, daß die Anzahl der elektro-magnetischen Windungen nicht genau proportional ist der Länge der Eisencylinder. Wir müssen daher die Coëfficienten a und b noch respective mit

$$\frac{150}{153}, \frac{225}{228}, \frac{300}{303}, \frac{375}{377}, \frac{450}{450}, \frac{525}{524}, \frac{600}{596}$$

multiplizieren. Wir erhalten nun nach dieser Correction folgende Gleichungen für die wahren Vertheilungscurven:

für 1' Länge	$z' = 0,03521 - 0,000166y^2$
- $1\frac{1}{2}$ -	$z' = 0,06699 - 0,000155y^2$
- 2 -	$z' = 0,10350 - 0,000142y^2$
- $2\frac{1}{2}$ -	$z' = 0,14387 - 0,000126y^2$
- 3 -	$z' = 0,18721 - 0,000115y^2$
- $3\frac{1}{2}$ -	$z' = 0,21885 - 0,000098y^2$
- 4 -	$z' = 0,26698 - 0,000092y^2$

Die in der dritten Columne der XXIV. Tabelle gegebenen Werthe sind nach eben diesen Correctionen berechnet, in der fünften Columne eingetragen, und auf Taf. I Fig. 3 graphisch verzeichnet. Man ersieht daraus, wie es übrigens schon aus den vorstehenden Constanten hervorgeht, daß wenn die Eisencylinder ihrer ganzen Länge nach mit elektro-magnetischen und Inductionsspiralen bedeckt sind, die Inductionsströme in einem stärkeren Verhältnisse wachsen, als das der Quadrate der Längen, wofür wir die Zahlen in der sechsten Columne der Tabelle XXIV ebenfalls zusammengestellt haben. In der Zeichnung ist die Curve, welche diesen Zahlen entspricht, mit punktirten Linien angegeben. Diese Zahlen repräsentiren gewissermaßen die specifischen Einwirkungen des Eisens für verschiedene Längen, in sofern sie nämlich, unsern früher aufgestellten Gesetzen gemäß, von der Anzahl der galvanischen und der Inductionswindungen unabhängig gemacht sind. Man ersieht zugleich daraus, daß die Incremente mit der Länge der Cylinder abnehmen, daß also irgendwo entweder ein Maximum eintreten muß, oder daß diese Incremente selbst sich asymptotisch einer geraden Linie nähern. Diese Gesetze zu ermitteln, oder ganz allgemein, die aus den obigen sieben Beobachtungsreihen entwickelten Constanten als Functionen von der Länge der Eisencylinder auszudrücken, konnte nicht versucht werden, da zu wenig Beobachtungselemente vorliegen, von denen sogar noch vielleicht eines oder das andere, als zu vielen störenden Einflüssen unterworfen, ausgeschlossen werden müßte.

41) Wir geben hier noch eine besondere, bereits viel früher angestellte Versuchsreihe, welche ebenfalls zum Zwecke hatte, den Einfluss kennen zu lernen, welchen die Länge der Eisencylinder auf die ganze Quantität des in ihnen erregten Magnetismus ausübt. Wir hatten zu diesem Ende eine cylindrische gewalzte Eisenstange in sechs Stücke von $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$ und 3' Länge zerschneiden lassen, und bedeckten diese dann mit der entsprechenden Anzahl von Inductions- und galvanischen Spiralen. Diese bestanden aus 6" langen, der Länge nach aufgeschlitzten Kupferröhren, auf welche zwei Lagen Kupferdraht über einander in respective 88 und 63 Windungen gewickelt waren. Die äußere Windungsreihe von 63 Windungen dickern Drahtes wurde mit der Batterie, die innere Windungsreihe von 88 Umgängen mit dem Inductionsmultiplikator verbunden. Sämmtliche sechs Inductionsspiralen befanden sich in der Inductionskette, um bei allen Beobachtungen einen constanten Leitungswiderstand zu haben. Der an der Waage gemessene Strom betrug 600 Milligrm. Die Versuche sind in Tab. XXV zusammengestellt und auf Taf. I Fig. 4 graphisch verzeichnet, wobei die Zahlen der vierten Columnne mit punktirten Linien angegeben sind.

Tabelle XXV.

Länge der Eisenstangen in Fuß.	Beobachteter Ablenkungswinkel α .	Magnetische Kraft $= \sin \frac{1}{2} \alpha$.	Spec. Wirkung des Eisens $\frac{\sin \frac{1}{2} \alpha}{4 l^2}$.
$\frac{1}{2}$	1° 15'	0,01091	0,01091
1	5 43',5	0,05001	0,01250
$1\frac{1}{2}$	14 43',5	0,12813	0,01424
2	28 55',5	0,24973	0,01561
$2\frac{1}{2}$	44 54'	0,38188	0,01528
3	82 10',5	0,65720	0,01826

Auch bei diesen Versuchen sieht man, daß die Zahlen der vierten Columnne immer zunehmen, daß aber, wie es scheint, auch hier eine Verminderung der Incremente stattfindet. Die graphisch dargestellte Linie weicht übrigens, mit Ausnahme der Beobachtung mit der $2\frac{1}{2}$ füßigen Stange, wo ein Sprung sichtbar ist, sehr wenig von einer geraden Linie ab.

A n h a n g.

Zum Schlusse wollen wir noch mehrere detachirte Versuche anführen, die wir gleich am Anfange unserer Arbeiten angestellt hatten, und zwar *über die magnetische Vertheilung in Eisencylindern, die nicht ihrer ganzen Länge nach mit elektro-magnetischen Spiralen bedeckt sind.*

Ein Cylinder von 3' Länge und $1\frac{1}{2}$ " Durchmesser wurde der ganzen Länge nach mit einer Inductionsspirale von 535 Windungen umgeben. Darüber wurden acht von einander getrennte Spiralen gewickelt, wovon jede etwa $4\frac{1}{2}$ " lang war und 46 Windungen eines etwas dickern Drahtes enthielt. Diese Spiralen konnten einzeln oder in beliebiger Verknüpfung mit einer Batterie verbunden werden, die einen an der elektro-magnetischen Waage constant erhaltenen Strom von 1000 Milligrm. lieferte. Die XXVI. Tabelle giebt in der zweiten Columnne gleich die Inductionsströme an, die man erhielt, wenn man eine der in der ersten Columnne bezeichneten Spiralen mit der Batterie verband. Die Nummern sind vom Ende des Cylinders an gerechnet.

Tabelle XXVI.

Nummer der elektro- magnetischen Spiralen.	Stärke des Inductions- stroms.	Berechneter Inductions- strom.
I	0,10517	
II	0,17966	
III	0,22877	
IV	0,26387	
V	0,25671	
VI	0,24213	
VII	0,17988	
VIII	0,09237	
I + II	0,29758	0,28483
I + II + III	0,55194	0,51360
I + II + III + IV	0,83652	0,77747

Diese Versuchsreihe wurde durch einige zufällige Umstände unterbrochen, und konnte später nicht wieder aufgenommen werden.

Die dritte Columnne zeigt, daß die aus den einzelnen Summen berechneten Ströme viel schwächer sind, als die wirklich beobachteten, eine Erscheinung, die ganz gemäß ist der Bemerkung, die wir oben, Art. 34, über die gegenseitige Verstärkung elektro-magnetischer Eisenstangen gemacht hatten.

43) Auf einer andern, ebenfalls 3' langen und $1\frac{1}{2}$ " dicken Eisenstange befand sich an dem einen Ende eine galvanische Spirale von 6" Länge und 63 Windungen. Eine Inductionsspirale, ebenfalls von 6" Länge und 88 Windungen, wurde an verschiedene Stellen geschoben, und ergab die in der Tab. XXVII enthaltenen, der Quantität des zerlegten magnetischen Fluidums entsprechenden Inductionsströme. Der galvanische Strom betrug 1000 Milligramme.

Tabelle XXVII.

Entfernung der Mitte der Inductions- spirale vom Ende der Stange.	Stärke des Inductionsstromes.
3"	0,24434
9	0,20834
15	0,13009
21	0,08063
27	0,04600
33	0,01896

Die hierzu gehörige Curve ist auf Taf. I Fig. 5 construirt. Es ist hierbei zu bemerken, daß bei der ersten Beobachtung sich die Inductionsspirale unmittelbar über der galvanischen befand, und also auch von dieser inducirt werden mußte. Es wurde daher ein besonderer Versuch ohne Eisenkern angestellt, der am Inductionsmultiplikator eine Ablenkung von $1^{\circ} 9'$ ergab, was einer Kraft von $\sin 34',5 = 0,01003$ entspricht. Diese ist daher bei der ersten Beobachtung in Abrechnung gebracht worden.

44) Die Inductionsspirale befand sich immer in der Mitte der 3füßigen Eisenstange, dagegen wurde die galvanische Spirale verschoben. Die Stärke des Stromes betrug wie früher 1000 Milligrm. Für die letzte Beobachtung, wo die galvanische Spirale schon für sich die Inductionsspirale inducirte, ist der, einer Ablenkung von $1^{\circ} 18'$ entsprechende Strom $= 0,01134$ in Abzug gebracht.

Tabelle XXVIII.

Entfernung der Mitte d. galvanischen Spirale von der Mitte der Stange.	Stärke des Inductionsstroms.
15"	0,12425
12	0,21367
10	0,27081
8	0,30653
6	0,38128
0	0,56366

Die hierzu gehörige Curve ist ebenfalls Taf. I Fig. 6 construiert.

45) Das eine Ende des 3füßigen Eisencylinders war mit einer 6" langen Inductionsspirale, der übrige Theil desselben von 2½' Länge mit fünf galvanischen Spiralen, jede von 6" Länge, bedeckt, die nach und nach mit der Batterie in Verbindung gesetzt wurden. Die in der ersten Columnne der Tab. XXIX befindlichen Zahlen geben die jedesmalige Anzahl der elektro-magnetischen Spiralen an, und zwar von der Inductionsspirale an gerechnet. Die dritte Columnne giebt die Inductionsströme dividirt durch die Anzahl der Spiralen, woraus man, wie sich auch erwarten liefs, ersieht, dafs bei einer solchen Anordnung die magnetisirende Wirkung der vom Ende entfernter liegenden Spiralen abnimmt und nicht compensirt wird durch die früher erwähnte gegenseitige Verstärkung. Die Curve, welche diesen Beobachtungen entspricht, ist in Taf. I Fig. 7 construiert. Die Stärke des Stromes beträgt 600 Milligrm.

Tabelle XXIX.

Anzahl der galvanischen Spiralen = n .	Stärke des Inductions- stroms = M .	$\frac{M}{n}$.
1	0,13290	13290
2	0,23980	11990
3	0,31544	10514
4	0,36285	9071
5	0,37278	4756

46) Aehnliche Versuche, wie die so eben angeführten, wurden nun mit den sechs verschiedenen Eisencylindern von 1', 1½', 2', 2½', 3' Länge angestellt, die zu den Versuchen des Art. 41 gedient hatten. Bei jedem derselben war das eine Ende auf 6" Länge mit einer Inductionsspirale, der übrige Theil aber mit der verhältnissmäßigen Anzahl galvanischer Spiralen bedeckt. Die Zahlen der vierten Columnne geben die Magnetisirungskraft einer Spirale oder den Inductionsstrom, dividirt durch die An-

zahl der Spiralen, an. Die hierzu gehörige Curve siehe Taf. I Fig. 8.

Tabelle XXX.

Länge der Eisencylinder.	Anzahl der galvanischen Spiralen = n .	Stärke des Inductions- stroms = M .	$\frac{M}{n}$.
1'	1	0,07432	7432
1 $\frac{1}{2}$	2	0,15858	7929
2	3	0,23556	7852
2 $\frac{1}{2}$	4	0,28522	7105
3	5	0,40474	8095

Bei diesen Versuchen war ebenfalls eine galvanische Stromstärke von 600 Milligrm. gebraucht worden. Da aber eine Veränderung mit dem Multiplicator vorgenommen worden war, so können diese Versuche mit denen der vorigen Tabelle nur vermittelt der mit der 3füßigen Stange, also unter sonst gleichen Umständen angestellten Beobachtungen verglichen werden, oder indem man die Zahlen der dritten und vierten Columnne mit $\frac{37278}{40474}$ multiplicirt.

Diese Versuche liefern zu gleicher Zeit eine schöne Bestätigung der aus den Beobachtungen der zweiten Abtheilung Art. 30 gezogenen Folgerungen. Bei jenen wurde der mit einer Inductionsspirale umgebene, an den Enden der Eisencylinder angelegte Anker von weichem Eisen bei jedem Versuche abgerissen, und der beim Verschwinden des Magnetismus erregte Inductionsstrom gemessen. Hier geschieht dasselbe durch Unterbrechung des galvanischen Kreises. Das 6" lange, mit einer Inductionsspirale bedeckte Stück der Eisencylinder kann man aber als einen Anker betrachten, der in der innigsten Berührung mit dem Elektromagnet steht, weil er mit demselben *eins* bildet. Auch hier zeigen die Zahlen der vierten Columnne keine ganz vollkommene Uebereinstimmung, aber auch keinen specifischen, die oft erwähnten Fehler-

quellen überwiegenden Einfluß der Länge, so dafs auch für diesen Fall die Stärke des Magnetismus nicht durch die Länge der Eisenstangen an sich, sondern allein durch die Anzahl der elektro-magnetischen Spiralwindungen bedingt ist.

47) Der folgende interessante Versuch zeigt, wie weit der Magnetismus im weichen Eisen sich durch Vertheilung auszudehnen fähig ist. Es wurde eine $13\frac{1}{2}$ ' lange und $1\frac{1}{4}$ " dicke Eisenstange genommen, und in der Mitte derselben eine 2" lange galvanische Spirale von 105 Windungen befestigt. Eine Inductionsspirale, die ebenfalls 2" lang war und 179 Windungen hatte, wurde nach und nach verschoben, um die Vertheilung längs dieser ganzen Stange kennen zu lernen, die gewissermafsen als ein, an einen Elektromagnet von 2" Länge angelegter Anker von 6' 8" zu betrachten ist. Die 20 mit einem Strome von 800 Milligrm. angestellten Beobachtungen sind in der Tab. XXXI zusammengestellt und Taf. I Fig. 9 graphisch verzeichnet. Die erste Columnne enthält die Entfernung der Mitte der Inductionsspirale von der Mitte der Eisenstange, welche mit der Mitte der galvanischen Spirale zusammenfällt. Die zweite Columnne die Stärke des Inductionsstroms.

Tabelle XXXI.

Entfernung der Inductionsspirale von der Mitte der Stange.	Stärke des Inductionsstroms.
0"	0,88417
2	0,80386
4	0,70947
6	0,64177
8	0,59078
10	0,54884
12	0,50076
14	0,46523
18	0,40753

Entfernung der Inductionspirale von der Mitte der Stange.	Stärke des Inductionsstroms.
22"	0,33381
26	0,28798
30	0,23387
34	0,19016
38	0,16352
42	0,13161
50	0,09170
58	0,05756
66	0,03380
74	0,01701
80	0,00589

Die graphische Verzeichnung dieser Curve läßt so-
gleich vermuthen, daß dieselbe dem Geschlechte der lo-
garithmischen Linien angehören könne, und in der That
zeigt eine Berechnung nach der Formel:

$$\log \sin \frac{\alpha'}{2} = 9,93844 - x(0,01951)$$

eine ziemliche Uebereinstimmung, die noch weiter hätte
getrieben werden können, wenn die Constanten nach
der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden
wären, statt daß sie nur aus der Combination einzelner
Beobachtungen abgeleitet worden sind. Da indessen diese
Versuche ganz isolirt dastehen, so hätte eine sorgfäl-
tigere Rechnung vorläufig kein Interesse gehabt. Die
erste Columne der Tab. XXXII enthält die Entfernungen
 x der Spirale von der Mitte der Stange, die zweite Co-
lumne die halben beobachteten Winkel $= \frac{1}{2}\alpha$, die dritte
Columne die berechneten Winkel $= \frac{1}{2}\alpha'$, und endlich
die vierte Columne die Bogendifferenzen.

x .	$\frac{1}{2}\alpha$.	$\frac{1}{2}\alpha'$.	$\Delta = \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{2}\alpha'$.
0	62° 9'	60° 13'	+1° 56'
2	53 30	52 30	+1
4	45 10,5	46 29	-1 18,5
6	39 55,5	41 31	-1 35,5
8	36 12,7	37 17	-1 4,25
10	33 17,2	33 38	- 20,8
12	30 3	30 25	- 22
14	27 43,5	27 34	+ 9,5
18	25 18	22 45	+2 33
22	19 30	18 51	+ 39
26	16 44,25	15 40	+1 4,2
30	13 31,5	13 2	+ 29,5
34	10 57,7	10 52	+ 5,75
38	9 24,7	9 4	+ 20,75
42	7 33,7	7 34	- 0,3
50	5 15,7	5 16	- 0,3
58	3 18	3 40	- 22
66	1 56,25	2 34	- 37,7
74	0 58,5	1 47	- 48,5
80	0 23,25	1 22	- 58,7

Die letzten Beobachtungen, die wegen der Kleinheit der Winkel schon an sich ungewiss sind, sind von der Berechnung der Constanten ausgeschlossen worden, und zeigen daher verhältnißmäßig die größten Differenzen.

IV. *Ueber den Ausfluß der Luft aus einem Behälter; von C. Holtzmann.*

Daniel Bernouilli hat zuerst in seiner Hydrodynamik die Geschwindigkeit angegeben, mit welcher Luft durch eine Oeffnung in einen Raum ausströmt, in welchem der Druck kleiner ist als vor der Oeffnung. Seine Formel genügt für kleine Pressungsunterschiede vollkommen, verstößt aber gegen das Princip der lebendigen

Kräfte, und dieser Verstoß hat einen bedeutenden Einfluß, sobald der Pressungsunterschied bedeutender wird. Die von Navier gegebene Formel entspricht den allgemeinen Zerlegungsgesetzen, aber in der von Navier geschehenen Anwendung nicht den Erscheinungen der Natur, was von einer unrichtigen Bestimmung der in ihr liegenden Größen herrührt, wie nachher gezeigt werden soll. Diese Navier'sche Formel ist:

$$v = \sqrt{2 g k \ln \frac{P}{p}},$$

worin g die Beschleunigung der Schwere, P die Pressung in dem Behälter, aus welchem die Luft abfließt, p die Pressung in der Ausflußöffnung bedeutet, und k ein Coëfficient ist, welcher $= \frac{p}{\varrho}$ ist, wenn die Pressung p auf die Einheit der Fläche bezogen wird, und ϱ das Gewicht der Kubikeinheit Luft unter diesem Drucke und der bestehenden Temperatur ist.

Navier nimmt nun an, die Luft dehne sich bis zur Ausflußöffnung so weit aus, daß der Druck in dieser dem äußeren Drucke gleich sey, und nimmt daher für p die GröÙe des äußeren Druckes, und *dieses ist falsch*; daher rühren die Angaben dieser Formel, mit welchen die Erfahrung in directem Widerspruche steht, und wovon ich nur die eine anführe, daß nach dieser Annahme in den luftleeren Raum aus einem Behälter gar keine Luft einströmen könnte. Man findet nämlich, daß das unter dem inneren Drucke P gemessene Gasvolum, das in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes ausfließt, nach dieser Formel gleich

$$v_r = \frac{p}{P} \sqrt{2 g k \ln \frac{P}{p}}$$

ist, was für $p=0$ in Null übergeht, da bekanntlich $x \ln x$ und noch mehr $x^2 \ln x$ für $x=0$ selbst Null wird.

Es ist aber auch ganz leicht einzusehen, daß die

Pressung in der Ausflufsöffnung nicht gleich der Pressung in dem äusseren Raume seyn kann. Strömt Luft aus einem Behälter in ruhige Luft, so wird diese zunächst vor der Mündung verdichtet, und diese Verdichtung schreitet mit der Geschwindigkeit der Luftwellen, mit der Geschwindigkeit des Schalls fort. Fließt die Luft schneller zu, als diese Verdichtung abfließt, so wird offenbar die Verdichtung zunehmen; dadurch wird ein verstärkter Rückdruck gegen die Oeffnung entstehen, die Luft wird langsamer ausfließen, und ein Beharrungszustand wird erst dann eintreten können, wenn der Druck unmittelbar an der Oeffnung so weit zugenommen hat, daß die Luft nur noch mit der Geschwindigkeit des Schalls ausströmt. Die Geschwindigkeit des Schalls ist daher das Maximum der Geschwindigkeit ausströmender Luft und diesem gleich.

Aber auch wenn die Luft langsamer ausströmt, als der Schall sich fortpflanzt, wird vor der Ausflufsöffnung noch eine Verdichtung entstehen, und dadurch der Ausflufs verzögert werden. Um nun die Pressung in der Ausflufsöffnung zu finden, dient folgende Betrachtung. Ich denke mir einen sehr grossen Raum in der Mitte durch eine Scheidewand getrennt, auf der einen Seite Luft unter dem Drucke P , auf der andern unter dem Drucke p . Wird eine Oeffnung in dieser Wand angebracht, so wird nach der Seite des gröfseren Drucks P hin eine Verdünnung eintreten, welche sich dort mit der Geschwindigkeit des Schalls verbreitet; eben so wird nach der Seite von p eine Verdichtung eintreten, welche sich hier mit derselben Geschwindigkeit des Schalls verbreitet, — ich sage mit *derselben* Geschwindigkeit, denn die Schallgeschwindigkeit ist bekanntlich unabhängig von der Gröfse des Drucks. Da nun die Verbreitung der Verdichtung nach der einen und die der Verdünnung nach der andern Seite hin mit derselben Geschwindigkeit geschieht, und die Pressungen aufserhalb

dieser constant bleiben, so wird auch die Pressung in der Mitte zwischen beiden Bewegungsgränzen constant bleiben, d. h. *die Pressung in der Ausflufsöffnung ist constant*. Sie ist daher so grofs als die Pressung im ganzen Raume seyn wird, wenn die Luft gleichförmig über denselben verbreitet ist, d. h. gleich $\frac{P+p}{2}$, und

dieser Werth ist daher für p in die Navier'sche Formel zu substituiren.

Somit ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Luft aus einem Behälter, in dem der Druck P ist, in einen Raum ausströmt, in welchem der Druck p ist:

$$v = \sqrt{2gk \ln \frac{2P}{P+p}} \dots \dots (1)$$

und das Luftvolum, das in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit ausströmt, unter dem inneren Drucke gemessen:

$$\begin{aligned} v_r &= \frac{P+p}{2P} \cdot \sqrt{2gk \ln \frac{2P}{P+p}} \\ &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{p}{P}\right) \cdot \sqrt{2gk \ln \frac{2}{1 + \frac{p}{P}}} \dots \dots (2) \end{aligned}$$

Die genäherten Bernouilli'schen Formeln werden mit dieser Bestimmung des Drucks in der Ausflufsöffnung:

$$v = \sqrt{2gk \cdot \frac{P-p}{P+p}} \dots \dots (3)$$

und:

$$\begin{aligned} v_r &= \frac{1}{2P} \sqrt{2gk(P-p)(P+p)} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{2gk \left(1 - \frac{p}{P}\right) \left(1 + \frac{p}{P}\right)} \dots \dots (4) \end{aligned}$$

Die Ausdrücke in (2) und (4) müssen noch mit dem Contractionscoëfficienten multiplicirt werden.

Ich vergleiche nunmehr die beiden Formeln (2) und (4) mit dem, was die Erfahrung über den Ausflufs der

Gase gelehrt hat, wozu ich die von Saint-Venant und Wantzel in den *Comptes rendus hebdomadaires* T. XVII p. 1142 mitgetheilten Resultate benutze, als die Reihe, welche sich über die bedeutendsten Pressungsdifferenzen ausdehnt. Die Versuche sind bei einem Barometerstande von 0^m,76 und einer Temperatur 17°,5 C. angestellt. Nimmt man für die Luft den Ausdehnungscoefficienten 0,003645, so erhält man für diese Versuche $k=7951,1 \times 1,06379$, was mit $g=9,809$ die Formeln

$$(2) \quad v_r = 309,06 \left(1 + \frac{p}{p}\right) \sqrt{\log \text{brigg} \frac{2}{1 + \frac{p}{p}}}$$

$$\text{und (4) } v_r = 203,67 \sqrt{\left(1 - \frac{p}{p}\right) \left(1 + \frac{p}{p}\right)}$$

gibt. Damit sind die vier letzten Spalten in folgender Tabelle berechnet.

$\frac{p}{p}$	v_r beobachtet.	v_r nach (2)	Contractions-coefficient.	v_r nach (4)	Contractions-coefficient.
0,3	158	174	0,909	194	0,814
0,35	156	172	0,905	191	0,819
0,4	154	170	0,904	187	0,825
0,45	149	167	0,889	182	0,820
0,5	144	164	0,879	176	0,817
0,55	138	159	0,866	170	0,811
0,6	134	153	0,871	163	0,822
0,65	128	148	0,868	158	0,828
0,7	123	140	0,881	145	0,846
0,75	115	130	0,883	135	0,855
0,8	105	119	0,882	122	0,860
0,85	87	105	0,827	107	0,811
0,9	71	88	0,810	89	0,800

Man sieht an den berechneten Contractionscoefficienten, daß beide Formeln für die hier vorkommenden Pressungen beinahe gleich gut die Ausflußmenge geben, nur scheint der Coefficient für die kleineren Pressungsunterschiede etwas kleiner zu werden, was aber auch innerhalb der Fehler der Beobachtungen liegen kann.

Für sehr kleine Pressungsunterschiede, wie sie bei den Versuchen von d'Aubuisson vorkommen, fällt die Formel (2) ganz mit der von d'Aubuisson gebrauchten zusammen. Dafs die oben berechneten Contractionscoëfficienten so viel gröfser sind, als der von diesem Ingenieur angegebene 0,65 für dünne Wände, rührt wohl davon her, dafs bei den hier mitgetheilten Versuchen der Durchmesser der Oeffnung (nicht ganz 5 Millimeter) wohl nur wenig die Dicke der Platte, in welcher die Oeffnung angebracht war, überschritten hat, so dafs die Oeffnung sich schon dem cylindrischen Ansätze näherte.

Die gröfste Geschwindigkeit, mit welcher die Luft aus einem Behälter abfliefsen kann, erhält man für $p=0$ gleich:

$$\sqrt{2gk \cdot \ln 2},$$

was mit dem vorhin gebrauchten Werthe von k , also für die Temperatur $17^{\circ},5$ C. die Geschwindigkeit $339^{\text{m}},1$ giebt. Diese Geschwindigkeit soll nach dem Obigen die des Schalls seyn; diese ist für $15^{\circ},7$ gleich $340^{\text{m}},89$ gefunden worden, was, auf $17^{\circ},5$ reducirt, $341^{\text{m}},88$, also nur $2^{\text{m}},8$ mehr giebt, als die obige Formel.

Die Laplace'sche Formel für die Schallgeschwindigkeit ist bekanntlich darauf gegründet, dafs wegen der Wärmeausscheidung bei der Condensation der Luft für die Schallbewegung das Mariotte'sche Gesetz nicht anwendbar sey. Nach der von mir gegebenen Bestimmung dieser Geschwindigkeit scheint eine solche Annahme nicht erforderlich, worauf ich übrigens, wenn ich Mufse finde, zurückkommen will.

Mannheim, 21. Februar 1844.

V. *Ueber die Oxyde des Kobalts und einige Verbindungen derselben; von W. Beetz.*

Oxyde des Kobalts.

Die Oxyde des Kobalts sind besonders wegen der auffallenden Farbenveränderungen, welche sie oft unter scheinbar unveränderten Umständen zeigen, ziemlich häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Die meisten Arbeiten, welche darüber angestellt sind, betreffen nur einzelne Abschnitte dieses weiten Feldes. Die Untersuchungen von Proust und von Rothoff lehrten zuerst die beiden wichtigsten Oxydationsstufen des Kobalts kennen, und da ihre Zusammensetzung ganz übereinstimmend gefunden wurde mit der des Nickeloxys und Nickelsuperoxyds, so wurden sie Kobaltoxyd und Kobaltsuperoxyd genannt. Die einzelnen, später erschienenen Abhandlungen enthalten nur vereinzelt Thatsachen, die größtentheils kein sehr bedeutendes Licht über die wahre Natur der Kobaltoxyde verbreitet haben, und die ich daher bei den einzelnen Verbindungen anführen werde. Die neueren Untersuchungen von Winkelblech behandeln die Kobaltoxyde in ihrem ganzen Zusammenhang, und wir haben der mit großem Aufwande von Mühe und Zeit ausgeführten Arbeit dieses Chemikers eine bedeutende Erweiterung und Ordnung unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand zu danken. Nach der Analogie der Eisenoxyde fand es Winkelblech passender das Kobaltoxyd: Oxydul, und das Superoxyd: Kobaltoxyd zu nennen. In wiefern diese Analogie durchzuführen ist, werden wir unten sehen, jedenfalls aber sind die von Winkelblech eingeführten Benennungen passender, als die früheren, sie sind auch von Berze-

lius als zweckmäfsig empfohlen worden ¹⁾), und werden deshalb auch in der vorliegenden Arbeit angewandt werden. Mehrere der von Winkelblech angegebenen Facta stehen indess so im Widerspruch mit den in früheren Arbeiten enthaltenen, und mehrere andere bedurften noch so sehr genauerer Beobachtungen, dafs mir abermalige Untersuchungen über diesen Gegenstand wichtig genug schienen. Ich hoffe, dafs die Resultate der vorliegenden Arbeit diese Meinung in Etwas bestätigen werden.

Eine der Hauptursachen, welche die Untersuchung und quantitative Bestimmung der Kobaltverbindungen unsicher machen, ist ihre leichte Veränderlichkeit durch den Luftzutritt. Es schien deshalb besonders nöthig einen Apparat zu construiren, der diesem Uebelstande völlig abhülfe. Es sind zwar schon einige Apparate vorgeschlagen worden, welche den Luftzutritt während des Waschens der Niederschläge abhalten sollen; keiner aber ist mir bekannt, der ihn ganz ausschliesse, oder die atmosphärische Luft durch eine andere unschädliche Gasart ersetze. Der Apparat, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen mit Vortheil bediente, gewährt die Bequemlichkeit, dafs man in ihm den Niederschlag in einer beliebigen Gasatmosphäre darstellen, beliebige Zeit hindurch darin digeriren, auf das Filtrum bringen, waschen und trocknen kann, so dafs derselbe während der ganzen Operation nicht viel mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Seine Construction ist folgende:

Der Kork eines, auf einer Berzelius'schen Lampe stehenden Kolbens (Fig. 1 *a* Taf. III) ist dreifach durchbohrt. Durch die Oeffnungen sind ein kurzes knieförmiges Rohr *d*, ein Trichter *b*, der durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, und ein bis auf den Boden reichendes Rohr eingebracht. Das Rohr *c* führt luftdicht durch den Kork einer Campana *e*, ist in derselben seit-

wärts gebogen und in eine Spitze ausgezogen. Die Campana ist durch Quecksilber gesperrt, indem sie durch eine Klemme schwebend gehalten wird. Das Rohr des unter der Glocke stehenden Trichters *g*, der ein Filtrum enthält, ist gebogen, wie aus der Abbildung hervorgeht, und der ganze Trichter wird von der Klemme *h* so gehalten, daß er mit derselben und einem untergesetzten Glas mittelst der Scheibe *k* herumgedreht werden kann. Will man den Apparat anwenden, so leitet man durch kaustisches Kali gewaschenes Wasserstoffgas unter die Glocke, während man das Rohr des Trichters *g* durch untergesetztes Quecksilber sperrt. Das Gas geht dann durch das Rohr *c* und den Kolben, und erfüllt beide allmählig durch Verdrängung der Luft. Ist dieß geschehen, so bringt man die zu fällende Lösung in den Kolben, und kocht sie, um sie von der eingeschlossenen Luft vollkommen zu befreien. Dann bringt man das Fällungsmittel auf demselben Wege in den Kolben, nachdem es zuvor ebenfalls ausgekocht war, und kocht den entstandenen Niederschlag, während das Gas zu strömen fortfährt, und dadurch zugleich das Stossen im Kolben verhindert. Soll der Niederschlag auf das Filtrum gebracht werden, so unterbricht man den Gasstrom und schließt das Rohr *d*. Die Dämpfe drücken nun auf die Flüssigkeit, und treiben diese und den suspendirten Niederschlag durch das Rohr *c* auf das Filtrum. Man setzt nun ein Becherglas unter die Oeffnung des Trichters, führt das Gas wieder unter die Glocke und füllt den Kolben von Neuem mit Wasser. Dieß wird wiederum gekocht und auf die frühere Weise auf das Filtrum geführt. Während das zum Waschen des Niederschlags bestimmte Wasser aus der Spitze der Röhre *c* spritzt, dreht man die Scheibe *k* mit der Klemme *h* und dem Trichter *g*, um die oberen Theile des Filtrums vom anhaftenden Niederschlag zu befreien. Ist der Niederschlag vollkommen ausgewaschen, so nimmt man den Kolben

fort, und sperrt das Rohr *c* sowohl als die Oeffnung des Trichters *g* durch Quecksilber, so aber, daß der Druck desselben bei der Oeffnung des Trichters viel geringer ist, als beim Rohr *c*. Das Wasserstoffgas, welches nun in den Apparat geleitet werden soll, wird über Chlorcalcium getrocknet, und entweicht durch den Trichter *g*. Gleichzeitig gießt man durch einen gekrümmten Trichter (Fig. 4 Taf. III) concentrirte Schwefelsäure unter die Glocke, und trocknet so den Niederschlag. Sollte der Niederschlag noch nicht ganz trocken seyn, nachdem man ihn herausgenommen hat, so kann man ihn noch im Vacuum weiter trocknen, da er nun nicht mehr von der atmosphärischen Luft verändert wird. Verträgt der zu bildende Niederschlag die Siedhitze nicht, so werden die Lösungen durch einen Wasserstoffstrom von der eingeschlossenen atmosphärischen Luft befreit und kalt gemischt; das Ueberführen des Niederschlags geschieht dann etwas anders. Das Gas tritt nämlich aus dem Waschapparat in einen Wechselhahn, der in einer Stellung (Fig. 2 Taf. III) diesen Apparat mit der Glocke, das Rohr *d* mit der atmosphärischen Luft, in der anderen (Fig. 3 Taf. III) den Waschapparat mit dem Rohr *d*, die Glocke mit der atmosphärischen Luft verbindet. In der ersten Stellung geht das Gas durch die Glocke und den Kolben, in der zweiten drückt es im Kolben auf die Flüssigkeit und treibt sie auf das Filtrum. Das Rohr des Trichters in der Entbindungsflasche muß natürlich sehr lang oder verschließbar eingerichtet werden.

Nach den Analysen der Niederschläge, die ich mit diesem Apparat dargestellt habe, entspricht derselbe vollkommen seinem Zweck.

Kobaltoxydul.

Das Kobaltoxydul kann leicht durch Glühen seines Hydrates und der Carbonate bei Ausschluss der atmosphärischen Luft dargestellt werden. Seine Farbe ist oliven-

grün. Die Zusammensetzung desselben ist schon durch Rothoff's Analysen bekannt. Zwei Analysen, welche ich mit dem auf dem angeführten Wege dargestellten Oxydul anstellte, gaben dieselben Resultate, wie die von Rothoff gefundenen. Die Substanz wurde in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt, und nachdem sich kein Wasser mehr in den an die Glaskugel, welche das Oxydul enthielt, angeschmolzenen Röhren zeigte, stark geglüht, um nach der, von Magnus vorgeschriebenen Vorsichtsmafsregel, die plötzliche Oxydation des Kobalts während der Wägung zu vermeiden.

I. 0,829 Grm. gaben 0,200 Grm. Wasser und 0,650 Grm. Kobalt.

II. 1,324 Grm. gaben 0,320 Grm. Wasser und 1,036 Grm. Kobalt.

Hieraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atóme. Berechnet.	
	I.	II.		
Co	78,41	78,25	1	78,68
O	21,43	21,60	1	21,32
	<hr/> 99,84	<hr/> 99,85		<hr/> 100,00.

Kobaltoxydulhydrat.

Wird eine Kobaltsolution durch kaustisches Kali gefällt, so sieht man, oft unter scheinbar unveränderten Umständen, bald einen blauen, grünlichen oder olivengrünen, bald einen rosenrothen Niederschlag entstehen. War sowohl das Fällungsmittel, als die Kobaltlösung vollkommen von überschüssigem Sauerstoff befreit, so tritt immer in der Kälte zuerst ein blauer, nach einiger Zeit ein rosenrother Niederschlag auf, eine Veränderung, welche um so schneller eintritt, je wärmer die angewandten Lösungen waren. Einen Einfluss der Concentration der Lösungen auf die Farbe des Niederschlags habe ich

nie finden können, wiewohl manche Chemiker diesen Umstand für wesentlich bei der Bildung des einen oder anderen Körpers halten, und ein solcher Einfluss nach dem, was ich weiter unten über die Natur beider Substanzen anführen werde, gar nicht unmöglich ist.

Proust ¹⁾ hat zuerst gezeigt, dass der rothe Körper das Hydrat des Oxyduls ist. Wird derselbe getrocknet, so verändert er seine Farbe an der Oberfläche ein wenig und bräunt sich. Diese Veränderung rührt von einer anfangenden Oxydation her, was man daran sieht, dass der Niederschlag, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, Chlor entwickelt. Ich stellte deshalb den Niederschlag in den oben beschriebenen Waschapparat dar, die an der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge ist aber so gering, dass sie auf die Analyse gar keinen Einfluss hat, denn die in der Wasserstoffatmosphäre dargestellte Substanz gab dieselben Resultate, wie die von Proust und Winkelblech angestellten. Die Substanz wurde in eine Glaskugel gebracht, an der nach zwei Seiten ein Glasrohr angeschmolzen war. Das eine Ende dieser Röhre wurde in eine Spitze ausgezogen, und dann das Wasser durch Erhitzen aus der Substanz getrieben und in einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohr aufgefangen. Nach dem Erkalten der Röhre wurde die Spitze abgebrochen und getrocknete Luft über die Substanz geleitet, während sie sehr gelinde erhitzt wurde. Auf diese Weise kann man den Wassergehalt vollkommener austreiben, als wenn man das Erhitzen in einer Retorte vornimmt. Nach der Wägung wurde das Erhitzen wieder in einem Strom von Wasserstoffgas fortgesetzt, um den Sauerstoffgehalt des Oxyds zu bestimmen.

1,503 Grm. gaben beim Erhitzen 0,290 Grm. Wasser,
nach der Reduction 0,289 Grm. Wasser und 0,954
Grm. Kobalt.-

Dies führt zur Zusammensetzung:

1) Journ. d. Physik, VI, S. 421. Gehlen, III, S. 410.

	Berechnet.	Atome.	Gefunden.	Winkelblech.
Co	63,45	1	63,47	} 80,144
O	17,19	1	17,10	
H	19,36	1	19,29	
	<u>100,00</u>		<u>99,86</u>	99,638.

Der blaue Niederschlag, welcher zunächst entsteht, wenn eine Kobaltlösung durch kaustisches Kali in der Kälte gefällt wird, ist seiner Zusammensetzung nach wenig bekannt. Früher glaubte man, es sey das Oxyd des Kobalts selbst, eine Meinung, die auch Berzelius noch ausspricht ¹⁾. Da aber dieser Niederschlag schnell in das rosenrothe Hydrat übergeht, so konnte weder diese, noch eine andere Meinung darüber festgestellt werden. Die Veränderungen, welche Ammoniakflüssigkeit in einer Kobaltlösung hervorbringt, werfen jedoch auch ein ziemlich helles Licht auf jene Verbindung. Wendet man nämlich eine vollkommen von überschüssigem Sauerstoff befreite Kobaltlösung, und eine ebenfalls luftfreie, starke Ammoniakflüssigkeit an, so entsteht, wenn der ganze Proceß in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird, ein rein blauer Niederschlag, der nach längerer Digestion mit Ammoniak oder beim Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser in einen rosenrothen übergeht; diese Veränderung erfordert eine weit längere Zeit, als die entsprechende bei der Fällung mit Kali. Nimmt man den blauen Niederschlag aus dem Apparat, ehe er in den rosenrothen übergegangen ist, so enthält er, selbst wenn man ihn schon sehr lange gewaschen hatte, noch geringe Quantitäten von Säure, so daß man deutlich sieht, daß die blaue Substanz ein basisches Salz ist, welches nach und nach in das rothe Hydrat übergeht. Dieser Uebergang ist schneller bei Anwendung einer starken Basis, des Kali oder Natron, als bei der einer schwächeren, wie des Ammoniaks. Jedenfalls aber unterscheiden sich

1) Lehrbuch. 4. Ausg. III, S. 406.

die in beiden Fällen statthabenden Processe durch Nichts von einander, als durch die Zeit, welche zu ihrer Vollen-
 dung nöthig ist, so dafs wir auch den durch Kali er-
 zeugten blauen Niederschlag als ein basisches Salz anse-
 hen müssen. Die genannten Vorgänge, welche bei voll-
 kommenem Abschlufs von Luftzutritt eintreten, nehmen
 einen ganz verschiedenen Charakter an, wenn man ent-
 weder Lösungen anwendet, welche überschüssigen Sauer-
 stoff enthalten, oder den Niederschlag mit der Luft in
 Berührung bringt. Der durch Kali erhaltene Niederschlag
 wird dann violett oder schmutzig blaugrau, der durch
 Ammoniak erhaltene grasgrün. In beiden Fällen ist eine
 Oxydation eingetreten, von der man sich leicht dadurch
 überzeugt, dafs die Niederschläge, mit Chlorwasserstoff-
 säure übergossen, Chlor entwickeln. Da Winkel-
 blech den durch Ammoniak erhaltenen blauen Nieder-
 schlag nicht fixiren konnte, so wollte er wenigstens den
 grünen untersuchen, der aus jenem beim Luftzutritt ent-
 steht. Da aber auch dieser an der Luft einer weiteren
 Veränderung in einen gelblichen Körper ausgesetzt ist,
 so schüttelte er ihn mit Wasser mehrere Male und presste
 ihn zwischen Papier aus, worauf er ihn im Vacuum trock-
 nete. Bei der grofsen Schwierigkeit, mit welcher sich
 die voluminösen Kobaltniederschläge auswaschen lassen,
 ist indess von dieser Operation nicht zu erwarten, dafs
 sie genaue Resultate liefern kann. Winkelblech hat
 für den grünen Niederschlag die Formel $\text{Co}\ddot{\text{N}} + 5\text{Co}\ddot{\text{H}}$
 aufgestellt; und zwei dieser Formel entsprechende Ana-
 lysen ¹⁾ angeführt. Ich werde jedoch weiter unten Ge-
 legenheit nehmen zu zeigen, dafs die Analysen durch
 einen zufälligen Irrthum nach der angeführten Formel
 übereinstimmen. Jedenfalls hat man es hier nicht mehr
 mit einer bestimmten Verbindung zu thun, sondern mit
 einem Gemisch, indem das basische Salz fortwährend im
 Uebergange in das Hydrat begriffen ist. Ganz dasselbe

1) Annal. der Pharm. XIII, S. 155.

läßt sich von dem basischen Oxalat sagen, welches Winkelblech ebenfalls durch Schütteln mit Wasser auswusch, und für das er die Formel $\text{Co}\ddot{\text{C}} + 2\text{CoH}$ aufstellte. Durch einen gehörigen Zusatz von Kali geht das neutrale Oxalat, nachdem es sich blau gefärbt hat, ebenfalls, wie jedes andere Kobaltsalz, in das rothe Hydrat über, so daß auch hier eine bestimmte Zwischenverbindung nicht wohl zu isoliren ist. Auch die Carbonate erleiden durch Zusatz von kaustischem Kali dieselbe Veränderung. Da ich anfangs glaubte es bilde sich hierbei ein neues Carbonat, so unterwarf ich den rothen Niederschlag einer Analyse, welche folgende Resultate gab:

1,066 Grm. Substanz gaben 0,228 Grm. Wasser und 0,935 Grm. Oxydul, also dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrat, nämlich in 100 Theilen:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Co	80,19	1	80,64
H	19,55	1	19,36
	<hr/> 99,74		<hr/> 100,00.

Was den grünen, durch Ammoniak bei Luftzutritt erzeugten, und den schmutzigblauen aus höher oxydirten Kobaltlösungen durch Kali gefällten Niederschlag betrifft, so enthalten beide eine höhere Oxydationsstufe, wie schon Proust gezeigt hat. In welcher Gestalt dieß in dem Niederschlag enthalten ist, und durch welche Prozesse es entsteht, werde ich weiter unten, bei Gelegenheit der vermutheten Kobaltsäure auseinandersetzen.

Oxydoxydule.

Das Kobaltoxydul geht mit dem Kobaltoxyd zwei Verbindungen ein, deren eine Winkelblech ¹⁾ zuerst beschrieben hat, während die andere zuerst von Hefs ²⁾, dann von Winkelblech ³⁾ untersucht ist.

1)

1) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 162.

2) Annalen der Physik und Chemie, XXVI S. 542.

3) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 164.

1) Oxyduloxyd.

Diese Verbindung entsteht, wenn metallisches Kobalt, oder Kobaltoxydul, oder ein Carbonat, oder das Hydrat desselben bei Luftzutritt geglüht werden. (Nach Winkelblech's Analysen besteht sie aus 6 At. Kobalt und 7 Sauerstoff. Da mir diese Zusammensetzung ziemlich unwahrscheinlich schien, so stellte ich viele Analysen über diesen Stoff an, den ich auf mannichfaltige Weise darstellte. Die Resultate derselben stimmen aber genau mit den von Winkelblech gefundenen überein, ich erwähne deshalb nur folgende vier:

I. 0,521 Grm. Kobalt, frisch reducirt, wurden in einer Glasröhre in einem Sauerstoffstrom oxydirt, und gaben 0,686 Grm. einer schwarzen Substanz.

II. 0,537 Grm. Oxydul, ebenfalls frisch dargestellt, gaben, in einem Strom von atmosphärischer Luft erhitzt, 0,558 Grm.

III. Das rothe Hydrat wurde im offenen Tiegel geglüht. Von der erhaltenen schwarzen Substanz gaben 1,135 Grm. 0,860 Grm. Kobalt und 0,306 Grm. Wasser bei der Reduction durch Wasserstoff.

IV. Kohlensaures Kobaltoxydul wurde auf dieselbe Weise behandelt. Es gaben 0,584 Grm. 0,157 Grm. Wasser und 0,440 Grm. Kobalt.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Atome.	Berechn.
Co	75,92	75,79	75,77	75,83	6	75,98
O	21,08	21,21	23,96	23,98	7	21,02
	100,00	100,00	99,73	99,83		100,00.

Dieser Verbindung bedienen wir uns am sichersten, um das Kobalt analytisch zu bestimmen, da sowohl das Oxyd, als sein Hydrat leicht veränderlich sind, während dieses Oxyduloxyd sehr beständig ist. Man fällt das Kobalt aus der untersuchten Lösung durch kaustisches Kali,

und glüht den Niederschlag, bis sich sein Gewicht nicht mehr verändert, worauf man ihn als Verbindung aus $\text{Co}^{\circ}\text{O}$ in Rechnung bringt, nicht, wie man bisher zu thun pflegte, als Oxydul.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Kobaltchlorür an der Luft stark glüht. Es entwickelt sich Chlor, und eine schwarze, sehr feste Masse bleibt zurück. Diese kann man mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure sehr lange behandeln, ohne dafs sie sich merklich löst. Selbst durch Kochen mit Salpetersalzsäure und Schmelzen mit kohlen saurem Kali und Natron scheint sie sich nicht zu verändern. Nach dem Schmelzen mit kaustischem Kali, das dabei keine Salzsäure aufnimmt, wird sie in Salzsäure leicht löslich. Eine Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

0,824 Grm. gaben 0,632 Grm. Kobalt und 0,221 Grm.

Wasser bei der Reduction durch Wasserstoff.

Die Substanz enthielt also:

Co	76,60
O	23,82
	<hr/>
	100,42

war also ebenfalls Oxyduloxyd.

Das Schmelzen mit Kali scheint keinen andern Einfluß auf die Substanz auszuüben, als eine mechanisch feinere Zertheilung der Masse, die procentische Zusammensetzung wenigstens wird dadurch nicht geändert, denn nachdem die Substanz längere Zeit mit Kali geflossen und dann ausgewaschen war, wurden 0,566 Grm. desselben in einer Glaskugel reducirt und dann wieder verbrannt, wonach sie 0,567 Grm. wogen. Das durch das Verbrennen erzeugte Oxyd war also dasselbe, wie das ursprüngliche, beide also Oxyduloxyd.

2) Oxyoxydul.

Das Kobaltoxyoxydul enthält 3 Atome Kobalt und 4 Atome Sauerstoff. Seine Farbe ist ebenfalls schwarz. Auf anderem Wege, als durch Erhitzen des Oxyds oder des Oxydhydrats habe ich es nie erhalten können. Auch Winkelblech schreibt keine andere Methode vor, aber Hefs giebt an, daß es durch Erhitzen von Oxydulhydrat oder Oxalat gebildet wird. Oben wurde angegeben, daß sich das Hydrat auch in einer Sauerstoffatmosphäre nur bis zur Verbindung aus 6 Atomen Kobalt und 7 Atomen Sauerstoff oxydirt. Dasselbe ist mit dem Oxalat der Fall, da dies ohne Luftzutritt in metallisches Kobalt verwandelt, durch denselben aber ebenfalls auf jene Oxydationsstufe gebracht wird.

Die durch Glühen des Oxyds erhaltene Verbindung fand ich eben so zusammengesetzt, wie Hefs; denn

1,203 Grm. desselben gaben, durch Wasserstoff reducirt, 0,359 Grm. Wasser und 0,881 Grm. Kobalt.

Sie bestand also aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Co	73,23	3	73,46
C	26,43	4	26,54
	<hr/> 99,66		<hr/> 100,00.

Da Winkelblech diese Verbindung sehr wohl kannte, so hätte er einen Fehler in seinen Analysen vermeiden können. Bei der Untersuchung der Verbindung, von der oben gezeigt wurde, daß er sie fälschlich für ein basisches Nitrat des Kobaltoxyduls hielt, sagt er ¹⁾: »Das durch die Salpetersäure gebildete Kobaltoxyd wurde so lange geglüht, bis es zu Oxydul reducirt war.« Nimmt man nun wirklich an, daß die Menge der vorhandenen Salpetersäure zu gering war, um die ganze Quantität Oxydul in Oxyd zu verwandeln, so hätte doch schon das

1) A. a. O. S. 158.

Oxydul in Oxyduloxyd durch den Luftzutritt verwandelt werden müssen; denn diese Veränderung geschieht un-
gemein schnell; so dafs, wenn man Oxydulhydrat in ei-
ner Kugel glüht und dann die Spitze abbricht, plötzlich
die olivengrüne Farbe des Pulvers in die schwarze über-
geht. Bringt man daher nur diese Verbindung statt des
Oxyduls in Rechnung und zählt sogar noch respective
die 0,513 und 0,502 Proc. Sauerstoff hinzu, die Win-
kelblech's grüner Niederschlag überschüssig enthielt,
so stimmen die beiden Analysen durchaus mit keiner
wahrscheinlichen Rechnung überein. Ich stelle die aus
Winkelblech's Formel berechneten Zahlen mit den
aus seinen Analysen hervorgehenden zusammen:

	der Formel	Berechnet nach Winkelblech's	Analysen.
6 Co	69,422	67,523	67,282
1 N	16,703	16,538	16,681
5 H	13,875	15,939	16,037

Kobaltoxyd.

Das Kobaltoxyd ist ein schwarzer, halb metallisch
glänzender Körper, den man durch Erhitzen von salpe-
tersaurem Kobaltoxydul erhält. Er ist jedoch nur schwer
rein zu erhalten, weil er bei zu schwacher Erwärmung
sehr leicht Salpetersäure zurückhält, bei stärkerer sich
in Oxydul verwandelt. Hefs konnte sich auf diesem
Wege durchaus kein Oxyd verschaffen, weil diefs, wie
er angiebt ¹⁾, stets zu viel Sauerstoff verlor. Diefs ist
aber nur dem Umstand zuzuschreiben, dafs er eine zu
hohe Temperatur anwandte; denn er giebt selbst an, dafs
er das Nitrat in einer Muffel glühte. Mit der angeführ-
ten Vorsicht dargestellt, fand ich das Oxyd ganz so zu-
sammengesetzt, wie aus Winkelblech's Analysen her-

1) Annalen der Physik und Chemie, XXVI, S. 545.

vorgeht, nämlich aus 2 Atomen Kobalt und 3 Atomen Sauerstoff; denn:

0,839 Grm. gaben, durch Wasserstoff reducirt, 0,270 Wasser und 0,593 Grm. Kobalt, also in 100 Th.:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
O	28,60	3	28,90
Co	70,68	2	71,10
	<hr/> 99,28		<hr/> 100,00.

Kobaltoxydhydrat.

Das Kobaltoxydhydrat ist ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver, das man erhält, wenn man eine Oxydullösung durch chlorichtsaure Alkalien fällt oder mit kaustischen Alkalien niederschlägt, und dann Chlor hindurchleitet. Winkelblech fand darin eine andere Wassermenge, als Hefs, wiewohl beide es auf dieselbe Art dargestellt hatten, nämlich durch Füllen mit chlorichtsauren Alkalien. Nach der Analyse von Hefs ¹⁾ besteht es aus 1 At. Oxyd und 2 At. Wasser, nach denen von Winkelblech ²⁾ aus 1 At. Oxyd und 3 At. Wasser. Die Vorsichtsmaßregeln, welche Winkelblech bei der Analyse dieser Verbindung vorschreibt, habe ich zwar vollkommen nothwendig gefunden, dennoch aber bekam ich bei mehreren Analysen einer theils auf dieselbe, theils auf andere Weise dargestellten Substanz durchaus nicht mehr als 2 At. Wasser, während einige andere Versuche wirklich 3 At. gaben. An dieser Stelle mögen nur zwei Analysen Platz finden, angestellt mit Niederschlägen durch chlorichtsaures Natron, bei deren Bereitung ich keinen wesentlichen Unterschied anzugeben weiß; selbst Verschiedenheiten in der Concentration oder Temperatur schienen nicht das wesentlich Verändernde zu seyn.

1) Annalen der Physik und Chemie, XXVI, S. 546.

2) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 259.

1,060 Grm. Hydrat gaben beim Erhitzen 0,252 Grm. Wasser und liefsen 0,781 Grm. Oxydoxydul zurück. Diefs entspricht folgender Verbindung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Co	76,41	1	75,46
H	23,77	3	24,54
	<hr/> 100,18		<hr/> 100,00

1,235 Grm. Hydrat verloren beim Glühen 0,210 Grm. Wasser und hinterliessen 0,991 Grm. Oxydoxydul. Diese Verbindung enthielt demnach:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Co	82,81	1	82,19
H	17,00	2	17,81
	<hr/> 99,81		<hr/> 100,00.

Charakter des Kobaltoxyds in seinen Verbindungen.

Winkelblech hat zuerst die Frage aufgestellt, ob das Kobaltoxyd eine salzfähige Basis sey, also mit dem Eisenoxyd, der Thonerde etc. in eine Klasse gehöre.

Nur die Essigsäure löst das Hydrat auf, ohne es zu reduciren, denn kaustische oder kohlen saure Alkalien bringen in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor. Das Kobaltoxydacetat kann auf keine Weise zur Trocknifs gebracht werden, ohne sich entweder zu zersetzen oder reducirt zu werden. Im Wasserbade bis zur Trocknifs verdunstet, behielt der Rückstand seine braune Farbe und legte sich mit Glasganz an die Schale, bei abermaligem Auflösen aber bildete sich eine rothe Lösung, die durch Kali blau gefällt wurde, folglich ein Oxydulsalz enthielt, und ein brauner Niederschlag blieb zurück. Bei diesen Versuchen wurde der Zutritt des Lichtes so viel als möglich abgehalten, weil Winkelblech ihm die Reduction zuschreiben zu müssen glaubt. Versuche im Vacuum, mit derselben Vorsicht angestellt, er-

gaben ganz dieselben Resultate. Durch Kochen wird die Lösung des Oxydhydrats in Essigsäure sogleich zersetzt, indem sich wieder das Hydrat abscheidet und die Flüssigkeit entfärbt wird.

Wenn das Hydrat mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure übergossen wird, so löst es sich sehr langsam auf, gewöhnlich ohne dass man eine Gasentwicklung wahrnimmt. In einer solchen Lösung wird jedoch niemals durch kaustisches Kali ein brauner Niederschlag hervorgebracht, was doch geschehen müsste, wenn er ein Kobaldoxydsalz enthielte; die Fällung ist vielmehr blau, mit einem sehr schwachen Stich in's Grüne, wie sie immer in einer Oxydulsalzlösung ist, die nicht ganz rein von überschüssigem Sauerstoff ist, geht aber nach längerem Stehen in's Olivengrüne über. Nur bei zwei Versuchen, einem mit Schwefelsäure und einem mit Salpetersäure, fand ich nach einigen Tagen eine geringe Gasmenge entwickelt, die in reinem Sauerstoff bestand. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass das Oxyd reducirt wird, und der freiwerdende Sauerstoff von der Flüssigkeit absorbiert bleibt. Diese Ansicht findet darin eine Bestätigung, dass man den Sauerstoff durch Hineinleiten von Wasserstoffgas gänzlich verdrängen kann, so dass eine reine Oxydullösung zurückbleibt, während man doch wohl eine Reduction des Oxyds durch Wasserstoff bei dieser Temperatur nicht annehmen kann. Auch durch längeres Kochen kann man die Lösung ganz von Sauerstoff befreien. Wendet man hierzu eine Lösung von salpetersaurem Kobalt an, so muss man Sorge tragen, dass dieselbe an den Rändern nicht zur Trockniss kommt, wobei sie sich leicht wieder höher oxydiren kann.

Das Kobaltoxyd und die Oxydoxydule, auf trockenem Wege dargestellt, lösen sich nur sehr schwierig in Säuren; man kann daraus jedoch noch nicht schliessen, dass das Oxyd gar keine Verbindungen mit denselben

eingeht, da auch andere, demselben Typus angehörige Oxyde, wie die Thonerde, das Eisenoxyd etc., nach dem Glühen nur sehr schwer von Säuren gelöst werden.

Die Chlorwasserstoffsäure kann durchaus keine der höheren Oxydationsstufen des Kobalts auflösen, ohne sie zu reduciren; Winkelblech hält eine Lösung ohne Reduction in der Kälte für möglich, doch findet in der Kälte immer eine Reduction unter Chlorentwicklung statt, Diese Reaction ist so empfindlich, daß man durch sie schon findet, wenn ein Oxydul oder Oxydulhydrat die geringste Menge überschüssigen Sauerstoffs enthält. Man bemerkt oft schon einen Chlorgeruch und Bleichung von Pflanzenfarben, wenn das Hydrat noch nicht im geringsten bräunlich aussieht; Winkelblech scheint deshalb die Reduction als nicht stattfindend angenommen zu haben, weil, wenn man Oxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure löst, die Lösung durch Kali schmutzig gefällt wird. Diefs beruht aber einfach auf der Anwesenheit des in der Flüssigkeit absorbirten Chlors; wird diefs durch Auskochen oder Hindurchleiten von Wasserstoffgas entfernt, so entsteht durch Kali ein rosenrother Niederschlag.

Eine Kobaltsolution scheint, denselben Umständen wie eine Eisenlösung anheimgegeben, keinen Alaun zu bilden. Der entscheidendste Versuch, den ich hierüber anstellte, war folgender. Schwefelkobalt und Schwefeleisen wurden, mit einander gemischt, mit Salpersäure übergossen und an einem mäßig warmen Ort dem Zutritt der Luft ausgesetzt, die in einem chemischen Laboratorium immer Ammoniakdämpfe enthält. Auf diese Weise konnte sich das schwefelsaure Eisen und Kobaltsalz im Momente seiner Bildung mit dem Ammoniak verbinden. Nach längerer Zeit fanden sich in der Lösung schöne Krystalle, von denen die einen große Octäeder von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak, die anderen rechtwinklige Säulen aus dem zwei- und eingliedrigen Systeme waren, und aus schwefelsauren Kobaltoxyd-Am-

moniak bestanden. Es ist mir nie gelungen dieß Salz zur Analyse zu erhalten; denn die wenigen Male, wo ich es durch Krystallisation bei sehr langsamen Erkalten erhielt, verwandelte es sich immer, wenn ich es umkrystallisiren wollte, in das bekannte Kobaltoxydul-Ammoniaksulphat. Bei dem oben angeführten Versuch hatten beide Lösungen fast dieselbe Concentration, da die Atomgewichte des Kobalts und Eisens einander sehr nahe liegen. Ob ein Kobaltalaun überhaupt nicht existirt, muß noch dahingestellt bleiben.

Kobaltsäure.

Enthält eine Kobaltsolution so viel Ammoniaksalz, daß sie durch kaustisches Ammoniak nicht gefällt wird, und man übersättigt sie mit Ammoniak, so nimmt sie bei Luftzutritt nach kurzer Zeit eine rothbraune, höchst intensive Farbe an. Dieselbe Lösung bildet sich, wenn der durch Ammoniak hervorgebrachte grüne Niederschlag mit einem Ammoniaksalz, oder wenn ein Kobaltsalz mit Ammoniak übergossen wird. Gmelin ¹⁾ glaubte, nach der Menge des absorbirten Sauerstoffs, in diesen Verbindungen eine Kobaltsäure annehmen zu müssen, deren Sauerstoffgehalt größer wäre, als der des Oxyds. Dingle ²⁾ versuchte diesen Gehalt zu bestimmen, und schloß, die Kobaltsäure bestände aus einem Atom Kobalt und zwei Atomen Sauerstoff, weil er aus der braunen Lösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein Schwefelkobalt fällte, in welchem er ein Atom Kobalt und zwei Atome Schwefel fand. Dingle erhielt aus salpetersäurem Kobaltoxydul mit Ammoniak unter der Luftpumpe ein krystallisirtes Salz, das sich aber wegen seiner Zerfließlichkeit wenig zur Analyse eignet. Winkelblech ³⁾

1) Schweigger's Journal, XXXVI, S. 228. Gmelin's Lehrbuch, I, S. 1198.

2) Kastner's Archiv, XVIII S. 250.

3) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 263.

führt sehr viele Gründe an, um die Annahme von der Existenz einer Kobaltsäure zu vernichten; die von ihm beigebrachten Thatsachen zeigen aber nicht hinreichend, wie man sich die Reactionen und die Zusammensetzung der rothen Lösungen zu denken habe, besonders erklären sie ihre Entstehung nicht. Das merkwürdigste Factum bei ihrer Bildung ist die eingetretene Oxydation, eingeleitet durch Anwesenheit einer starken Base. Eine solche Oxydation kann man sich nicht wohl anders vorstellen, als wenn die gebildete Oxydationsstufe die Rolle einer Säure zu übernehmen im Stande ist. Winkelblech ist der Meinung, das Kobaltoxyd sey mit einer Säure in jenen Lösungen verbunden, bei welcher Annahme aber die Oxydation sehr wunderbar bleibt.

In der That aber kann das Kobaltoxyd sich mit Basen verbinden. Dafs dieß auf trockenem Wege möglich ist, hat schon Hefs gezeigt, es bildet sich beim Schmelzen mit kaustischem Kali eine braune durchscheinende Masse, aus der aber das Kobaltoxyd sich ziemlich leicht wieder ausscheidet. In einer Lösung von kaustischem Kali ist sowohl Kobaltoxyd, als das Hydrat desselben völlig unlöslich, aber im *status nascenti* läßt sich eine Lösung bewirken. Digerirt man vollkommen reines Kobaltoxydulhydrat mit kaustischem Kali in einer Atmosphäre von Wasserstoff, so bleibt das Kali vollkommen farblos. War das Hydrat etwas höher oxydirt oder läßt man atmosphärische Luft hinzutreten, so färbt sich in kurzer Zeit das Kali intensiv blau. Man hat früher diese Lösung als eine Verbindung von Kali mit Kobaltoxydul angesehen, was schon nach dem Gesagten nicht möglich ist. Ein directer Beweis für die Existenz des Kobaltoxyds in dieser Lösung ist aber, dafs durch anhaltendes Kochen die Lösung einen braunen Niederschlag fallen läßt, was auch geschieht, wenn man das Kali durch Kohlensäure sättigt. Das Kobaltoxyd fungirt also als Säure, aber als eine schwächere, als die Kohlensäure.

Aus diesen Thatsachen lassen sich alle hierher gehörige Erscheinungen vollkommen erklären. Wird nämlich das Oxydulhydrat an der Luft mit überschüssigem Kali gekocht, so löst sich zuerst Oxyd auf, die Lösung zersetzt sich aber durch längeres Kochen, das Oxydulhydrat mischt sich mit dem Oxydhydrat und färbt sich dadurch schmutzig. Bringt man etwas sauerstoffhaltige Kobaltlösung in eine Wasserstoffatmosphäre, fällt sie durch Kali und digerirt sie mit einem Ueberschuß des Fällungsmittels, so bildet sich eine blaue Lösung, und die anfangs etwas schmutzige Farbe des Niederschlags geht in eine reine rosenrothe über, indem alles im Niederschlage erhaltene Oxydkali gelöst wird, und der Niederschlag wird wieder schmutzig. Dieß ist der Grund des oben erwähnten Factums, daß man einen etwas sauerstoffhaltigen Kobaltniederschlag, der sich gewöhnlich bei Luftabschluß lange blau erhält, nicht in einer Wasserstoffatmosphäre waschen kann, ohne seine Farbe zu verändern.

Ganz derselbe Proceß, wie in der Wärme, tritt auch, freilich langsamer, in der Kälte ein, wenn man Kobaltoxydulhydrat, mit kaustischem Kali übergossen lange Zeit der Luft ausgesetzt läßt. Das Kalikobaltoxyd, welches gebildet wird, zersetzt sich wiederum, und so geht der Niederschlag von oben her in einen braunen über. Bis auf diese Weise eine Portion Hydrat vollkommen verwandelt ist, vergehen mehrere Monate. Ich habe auf diese Weise zwei Quantitäten Kobaltoxydulhydrat oxydirt; die Verwandlung des einen war nach fünf, die des anderen nach sieben Monaten vollendet. Die lange Dauer dieses Processes muß dem Umstande zugeschrieben werden, daß man während desselben die Substanz nicht umschütteln darf, wenn man sich nicht des Vortheils begeben will, an der Veränderung der Farbe die der Substanz zu erkennen.

I. 0,869 Grm. der ersteren Quantität gaben, in einer

Glasröhre erhitzt, 0,154 Grm. Wasser und 0,698 Grm. Oxydoxydul, also 0,721 Grm. Oxyd.

II. 0,796 Grm. der zweiten Quantität gaben 0,140 Grm. Wasser und 0,636 Grm. Oxydoxydul, oder 0,657 Grm. Oxyd.

Die Verbindung enthält also auf 100 Theile:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	I.	II.		
Co	82,85	82,78	1	82,19
H	17,72	17,58	2	17,81
	<u>100,57</u>	<u>100,36</u>		<u>100,00.</u>

Das so gebildete Kobaltoxydhydrat hat also dieselbe Zusammensetzung, wie das von Hefs untersuchte. Die Oxydation der durch Kali oder Ammoniak an der Luft dargestellten Niederschläge beruht ebenfalls auf einer solchen Praedisposition. Die stärkere Basis, das Kali, verwandelt die basischen Salze schnell in das Hydrat, so daß das Oxyd gar keinen oder doch nur wenig überschüssigen Sauerstoff aufnimmt. Bei der schwächeren Basis, dem Ammoniak, hingegen, geht diese Verwandlung so langsam vor sich, daß das Alkali unterdeß eine höhere Oxydation praedisponirt und dann in die Verbindung mit eingeht. Die durch Ammoniak bei Luftzutritt erhaltenen grünen Niederschläge sind daher Gemische aus dem Oxydulhydrat und einer Verbindung des Oxyds mit Ammoniak. Sie verlieren durch Digestion mit Ammoniak jede Spur von Säure, enthalten dann aber Ammoniak. Erhitzt man einen solchen Niederschlag, so entwickelt er Wasser, Stickstoff und unzersetztes Ammoniak, während das Kobalt zum Theil reducirt wird, so daß es nachher pyrophorisch wirkt. Das Kobaltoxyd-Ammoniak tingirt sehr stark, denn gewöhnlich sieht man nicht das Geringste vom rosenrothen Hydrat. Wendet man aber eine sauerstoffhaltige Kobaltlösung an, die man mit Kali fällt, so bemerkt man gewöhnlich, daß die letz-

tere Farbe vorherrscht. Der sich hier bildende Niederschlag enthält ebenfalls Kobaltoxyd und Kali, aber weniger vom letzteren, als die blaue Kali-Kobaltoxydlösung, denn durch Digestion mit überschüssigem Kali verwandelt es sich in diese und geht deshalb leicht in Kobaltoxydhydrat über. Eine quantitative Bestimmung dieser Kobaltverbindungen ist nicht anzustellen möglich, weil man es immer noch mit Gemischen zu thun hat. Die Bildung des Oxydulhydrats kann man nicht ganz unterdrücken, selbst wenn man die Oxydation sehr befördert, und das einmal fertig gebildete Oxydulhydrat geht weit schwerer in Oxyd über, als die ursprünglichen basischen Salze. Durch diese Betrachtungen glaube ich alle bei der Fällung mit Kali oder Ammoniak eintretenden Erscheinungen genügend erklärt zu haben.

Durch die Existenz dieser Art von Verbindungen erklärt sich also die durch Praedisposition einer starken Basis eingetretene Oxydation. Um mir nun eine bestimmte Verbindung zur analytischen Untersuchung zu verschaffen, übergoss ich trockne Kobaltsalze mit kautischem Ammoniak. Das Salz verwandelte sich in einen dunkelgrünen Niederschlag, und gab eine braune Lösung, die in dickeren Schichten fast undurchsichtig war, aber nach kurzem Stehen an der Luft die schöne rothe Farbe des Burgunder Weines annahm, im Maafse, als das freie Ammoniak zur Lösung verbraucht wurde, oder verdampfte. Ein neuer Zusatz von Ammoniak brachte die braune Farbe wieder hervor. Nachdem die Lösung längere Zeit der Luft oder einem Sauerstoffstrom ausgesetzt gewesen war, wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Hier verdampfte das freie Ammoniak, so dafs die Flüssigkeit nachher vollkommen neutral reagierte. War zur Darstellung salpetersaures Kobaltoxydul angewandt, so zeigte sich hierbei das schon von Dingler und Winkelblech dargestellte krystallisirte Salz; andere Salze gaben niemals krystallinische Structur, selbst wenn sie bis zur Trocknifs verdunsteten.

Lösungen, die auf die angegebene Art dargestellt worden waren, wurden beim Kochen vollkommen zer-
setzt, und schieden ein braunes Pulver ab, während die
Flüssigkeit so gut wie farblos wurde, wenn sie nicht
etwas unverändertes Oxydulsalz aufgelöst enthielt. Durch
kaustisches Kali entstand darin sogleich ein brauner Nie-
derschlag, der bei hinreichender Quantität des Fällungs-
mittels alles Kobalt aus der Lösung entfernt hatte, wäh-
rend die überstehende Flüssigkeit in der Kälte langsam,
in der Wärme schneller farblos wurde.

Die Analysen, welche ich mit diesen Verbindungen
anstellte, konnten natürlich nur das relative Verhältniß
des Kobaltoxyds zum Ammoniak und zur Säure angeben,
ohne nachzuweisen, ob und wie viel Wasser in die Ver-
bindung gehöre. Diese Bestimmungen sind aber schon
hinreichend, um das Wesen dieser Verbindungen ken-
nen zu lehren. In einen Glaskolben wurde kaustisches
Kali gegeben, dann die zu untersuchende Flüssigkeit hin-
eingegossen, und der Kork schnell geschlossen. Dieser
war von einer Röhre durchbohrt, welche nach einander
mit zwei Apparaten verbunden war, wie sich deren Will
und Varrentrapp bei der Bestimmung des Stickstoff-
gehalts organischer Substanzen bedienen. Der erste Ap-
parat enthielt nur so viel Salzsäure, als nöthig war, um
die beiden, vom unteren Ellipsoid ausgehenden Röhren
zu sperren, der zweite wurde wie bei der organischen
Analyse gefüllt. Diese Vorsicht war nöthig, wenn nicht
das sich reichlich entwickelnde Ammoniak in Form von
Salmiak als Nebel entweichen sollte, ein Uebelstand,
den ich bei Anwendung eines Salzsäure-Apparats immer
wahrnahm, der aber bei der organischen Analyse bei
der geringen Quantität des entweichenden Ammoniaks
nicht auftritt. Der erste Apparat aber enthielt deshalb
wenig Säure, weil er sich durch das, aus dem Kolben
überdestillirende Wasser nachher mehr füllt. Der Kol-
ben wurde nun allmählig erwärmt, so stark es geschehen
konnte, ohne daß Salmiaknebel entwichen. War die

Flüssigkeit endlich zum Kochen gekommen, so geschah die Ammoniakabsorption sehr leicht und vollständig. Nur kann zuweilen ein Zurückspritzen der Salzsäure stattfinden, was aber von keiner Bedeutung ist, da etwa in den Kolben gerathene Salmiaktheilchen durch das im Ueberschuß anwesende Kali immer wieder zersetzt werden. Der braune Niederschlag wurde dann gewaschen, geglüht, und als Kobaltoxydoxydul in Rechnung gebracht. Die Bestimmung der Säure geschah aus der abfiltrirten Flüssigkeit, der des Ammoniaks durch Chlorplatin als Platin, ganz wie bei der von Will und Varrentrapp vorgeschlagenen Methode. Drei zu verschiedenen Malen aus schwefelsaurem Kobaltoxydul auf die oben angegebene Weise dargestellte, schön rothe Lösungen, welche alle genannten Reactionen zeigten, gaben folgende Resultate:

- I. Eine Portion gab 0,108 Grm. Oxydoxydul, 0,636 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,526 Grm. Platin, also 0,111 Grm. Kobaltoxyd, 0,219 Grm. Schwefelsäure und 0,139 Grm. Ammoniumoxyd.
- II. Eine zweite Portion gab 0,192 Grm. Oxydoxydul, 1,090 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,937 Grm. Platin, also 0,198 Grm. Oxyd, 0,375 Grm. Schwefelsäure und 0,937 Grm. Ammoniumoxyd.
- III. Eine dritte Portion gab 0,140 Grm. Oxydoxydul, 0,808 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,684 Grm. Platin, also 0,144 Grm. Oxyd, 0,278 Grm. Schwefelsäure und 0,172 Grm. Ammoniumoxyd. Hieraus ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	Gefunden.			Atome. Berechnet.	
	I.	II.	III.		
Co	23,67	24,12	24,22	1	23,86
S	46,69	45,67	46,80	4	46,07
NH ⁺	29,64	30,21	28,98	4	30,07
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Zur Analyse des salpetersauren Salzes wandte ich die krystallisierte Substanz aus dem schon von Winkelblech angeführten Grunde nicht an, daß sie beim Auflösen immer Kobaltoxydhydrat zurückläßt. Der Versuch wurde deshalb auch mit einer über Schwefelsäure abgedampften Lösung angestellt, und unterschied sich nur dadurch vom vorigen, daß statt des kaustischen Kalis kaustischer Baryt zur Fällung angewandt wurde. Das gefällte Kobaltoxydhydrat muß dann aber sehr schnell gewaschen werden, damit sich nicht kohlensaurer Baryt durch den Luftzutritt bilde und mit dem Niederschlag menge. Am besten übergießt man denselben im Kolben einige Male mit warmem Wasser, schließt das Gefäß, läßt absetzen und decantirt, worauf man den Niederschlag auf das Filtrum bringt. In der Lösung wird der freie kaustische Baryt durch Kohlensäure gefällt, und in der gelöst bleibenden Flüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und daraus der Salpetersäuregehalt berechnet.

Die Analyse ergab 0,2015 Grm. Oxydoxydul, 1,164 Grm. schwefelsauren Baryt und 1,029 Grm. Platin, also 0,208 Grm. Oxyd, 0,540 Grm. Salpetersäure, 0,273 Grm. Ammoniumoxyd. Es wurde nur diese eine Analyse angestellt, weil ihre Resultate mit denen der drei vorhergehenden übereinstimmen; sie ergibt nämlich:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Co	20,37	1	20,54
N	52,89	4	53,58
NH ⁺	26,74	4	25,88
	100,00		100,00.

Die in den angeführten Analysen vorkommenden Abweichungen sind der Schwierigkeit ihrer Ausführung zuzuschreiben, doch aber stellen sie die Zusammensetzung der Lösungen unzweifelhaft dahin fest, daß die Menge der

der Säure gerade hinreicht, um das in ihnen enthaltene Ammoniumoxyd zu sättigen, so daß sie also nicht aus einer Verbindung von Ammoniumoxydsalzen mit Kobaltoxydsalzen bestehen können, sondern wohl aus Ammoniumoxydsalzen mit Kobaltoxydhydrat, worin dann das Kobaltoxyd die Rolle der Säure spielen muß, weil es durch die Prädisposition starker Basen gebildet wird.

Vermischt man die Lösung mit einer größeren Menge eines Ammoniumoxydsalzes, so bleibt das Kobaltoxyd darin so aufgelöst, daß es durch Kochen nicht abgeschieden werden kann. Durch diese Eigenschaft erklären sich wohl die Abweichungen in den Angaben, welche verschiedene Chemiker über diese Lösungen gemacht haben. Hefs hatte bestimmt eine größere Menge Ammoniumoxydsalz in seinen Lösungen, als zur chemischen Verbindung gehört; denn nach ihm scheidet sich weder aus der concentrirten, noch aus der verdünnten Lösung beim Kochen etwas ab. Durch hinreichenden Zusatz von Ammoniaksalz kann man dies in der That erreichen, dann giebt auch kaustisches Kali, selbst bei fortgesetztem Kochen, keinen Niederschlag, wenn es nicht in sehr großer Menge zugesetzt worden ist. Das Kali wird dann nämlich nur verbraucht, um das überschüssige Ammoniumoxydsalz zu zersetzen, während die Kobaltoxydverbindung unangegriffen bleibt; sobald aber diese Zersetzung vollkommen eingetreten ist, bildet sich ein brauner Niederschlag bei weiterem Zusatz von Kali. Das Kalisalz, welches durch die Zersetzung des Ammoniumoxydsalzes im Anfang des Processes entsteht, geht nicht in die Verbindung ein, so daß sich eine Verbindung von Kobaltoxyd mit einem Kalisalz bildet, man kann vielmehr sehr gut die fortschreitende Zersetzung beobachten. Zuerst nämlich bildet sich das Kalisalz, das bei längerem Stehen aus der rothen Lösung farblos krystallisirt; bei weiterem vorsichtigen Zusatz von kaustischem Kali und gelindem Erwärmen fängt die Lösung an sich violett und endlich

blau zu färben. Die so entstandene blaue Flüssigkeit ist wieder das oben erwähnte Kalikobaltoxyd, denn durch längeres Kochen oder Hindurchleiten von Kohlensäure scheidet sich daraus wieder braunes Kobaltoxydhydrat ab.

Die durch Ammoniak eingeleitete Oxydation der Kobaltoxydsalze ist ungemein beständig, selbst bei langem Erhitzen verlieren die Lösungen keinen Sauerstoff. Wenn man sie zur Trockniß verdampft und das darin löslich Bleibende wieder auflöst, so enthält dieß noch immer Kobaltoxyd, wovon man sich durch die schmutzige Farbe der Niederschläge durch kaustisches Kali überzeugen kann. Winkelblech giebt an, daß die Lösungen beim Eintrocknen und Glühen freies Ammoniak entwickeln, ein neutrales Ammoniaksalz sublimiren und neutrales Kobaltoxydsalz zurücklassen. Dieß läßt sich aus der angeführten Zusammensetzung leicht ableiten, es zerlegt sich nämlich $\text{Co} + 4\text{NH}^+\text{S}$ in 2CoS , $2\text{NH}_3\text{S}$ und 2NH_3 , während 1 Atom Sauerstoff entweicht. Aus dieser Zersetzung hat Winkelblech ganz richtig geschlossen, daß, wenn die Lösungen das Kobaltoxyd als Basis enthalten, die Salze stark basisch seyn müßten. Die Reduction geschieht nur schwer vollständig, so lange noch eine Spur von Ammoniaksalz in der Substanz ist, giebt sie mit Kali keinen rein rothen Niederschlag. Wenn man daher aus einer Lösung, die man durch Ammoniak von darin enthaltenem Eisen etc. befreit hat, alles Oxyd vollkommen entfernen will, so ist es bei größeren Mengen immer am zweckmäßigsten, die erhitze Masse aufzulösen, mit kaustischem Kali zu kochen, auszuwaschen und wieder in Salzsäure unter Erhitzen aufzulösen, wodurch die Reduction ziemlich schnell vollendet wird.

Ein Rückblick auf die betrachteten Kobaltoxyde zeigt uns dieselben in nicht so abnormen Atomenverhältnissen zusammengesetzt, wie es anfänglich scheint. Bezieht man

nämlich die Zusammensetzung immer auf 6 Atome Metall, so besteht:

das Oxydul aus	6 At. Kobalt und 6 At. Sauerstoff
das Oxyduloxyd aus	6 - - - 7 - -
das Oxydoxydul	6 - - - 8 - -
das Oxyd	6 - - - 9 - -

oder, wenn man das Oxydul als aus Co, das Oxyd aber aus CoO^4 zusammengesetzt ansieht so enthält:

das Oxyduloxyd $\text{CoO}^4 + 2\text{CoO}$

das Oxydoxydul $2\text{CoO}^4 + \text{CoO}$.

Die ganze Reihe der angeführten Verbindungen aber ist in Kurzem folgende:

Olivengrünes Pulver, erhalten durch Erhitzen von Kobaltoxydulhydrat oder Carbonat

Co

Rosenrother Niederschlag durch kautistisches Kali in einer Oxydullösung

CoH

Blauer Niederschlag durch Kali oder Ammoniak

basisches Salz

Grüner Niederschlag durch Ammoniak bei Luftzutritt:

Mischung aus CoNH^4 u. CoH

Schwarzes Pulver durch Glühen von Co, CoH und den Carbonaten bei Luftzutritt

Co^6O^7

Schwarzes Pulver durch Glühen von Oxyd oder Oxydhydrat, oder salpetersaurem Kobaltoxydul

$\text{Co}\ddot{\text{Co}}$

Grauschwarzes Pulver durch gelindes Erhitzen des Oxydulnitrats

$\ddot{\text{Co}}$

Brauner Niederschlag durch chlorig-saure Alkalien in Oxydullösung

CoH^2

CoH^3

Brauner Niederschlag, entstanden aus CoH und K bei Luftzutritt

CoH^2

Brauner Niederschlag durch K in den

ammoniakalischen Oxydlösungen,
 oder durch Kochen derselben $\ddot{\text{Co}}\text{H}^3$
 Lösungen der Kobaltoxydulsalze in
 Ammoniak bei Luftzutritt $\ddot{\text{Co}}\text{H}^3 + 4\text{NH}^4\text{Ac.}$

Kobaltoxydcarbonate.

I.

Eine Lösung von kohlelsauren Alkalien erzeugt in Kobaltoxydullösungen einen rosenrothen Niederschlag, der aber nicht den Stich in's Fleischrothe zeigt, wie ein durch kaustisches Kali erhaltener. Werden dieselben Lösungen warm angewandt, so entsteht ein violetter oder ein blauer Niederschlag; dieser, wenn das kohlelsaure Alkali im Ueberschuß vorhanden war, jenér, wenn ein solcher Ueberschuß nicht zugegen ist, niemals aber ein rosenrother. Winkelblech¹⁾ giebt gerade umgekehrt an, daß der in der Kälte erhaltene Niederschlag blau, der in der Wärme rosenroth sey, und fügt noch hinzu, der in der Wärme erhaltene sehe aus, wie der durch kaustisches Kali in der Wärme dargestellte, so daß seine Angabe nicht auf einem bloßen Schreib- oder Druckfehler beruhen kann. Wie er daher zu diesem Irrthum gekommen ist, ist schwer zu begreifen.

Da sich die Farbe des in der Kälte dargestellten Niederschlags leicht in's Violette zieht, wenn er bei Luftzutritt gewaschen wird, so stellte ich ihn in einer Wasserstoffatmosphäre dar, fand aber keine andere Zusammensetzung wie Winkelblech, so daß die Farbenveränderung nicht der Oxydation, sondern einem beginnenden Uebergang in das unten zu beschreibende blaue Carbonat zuzuschreiben ist. Winkelblech's Analyse muß nothwendig mit einem kalt dargestellten Niederschlage angestellt seyn, da die in der Wärme durch

1) Annalen der Pharmacie, XIII, S. 152.

kohlensaures Kali erhaltenen nie dieselbe Zusammensetzung haben.

Von der Substanz, welche ich untersuchte, gaben, 0,387 Grm. in einer Glaskugel erbitzt, nach Ueberleitung von atmosphärischer Luft, 0,2805 Grm. Kobaltoxyduloxyd, 0,052 Grm. Wasser und 0,062 Grm. Kohlensäure, die in kaustischem Kali aufgefangen wurde. Die Zusammensetzung der Substanz war also:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Winkelblech.
Co	70,03	5	70,04	70,112
C	16,02	2	16,52	16,123
H	13,43	4	13,44	13,510
	<hr/> 99,48		<hr/> 100,00	<hr/> 99,745.

Aus dieser Zusammensetzung läßt sich eine wahrscheinliche Formel nicht aufstellen. In der, welche Berzelius angiebt ¹⁾, hat derselbe 1 Atom Wasser übersehen; seine Formel $2\text{Co}\ddot{\text{C}} + 3\text{Co}\text{H}$ würde der für das kohlensaure Zinkoxyd passenden analog seyn, dieß enthält aber ein Atom Wasser weniger, als das kohlensaure Kobaltoxydul.

II.

Wird der Niederschlag in Wasser suspendirt und Kohlensäure hindurchgeleitet, so löst er sich vollkommen auf, enthielt er aber etwas höheres Oxyd beigemischt, so bleibt dieß als Oxydhydrat mit brauner Farbe zurück. Die Lösung ist rosenroth. Eine kleine Menge kaustischen Kalis sättigt die Kohlensäure in der Lösung und fällt daraus das rosenrothe Carbonat. Eine größere Menge fällt den Niederschlag blau, indem dadurch ein basisches Salz entsteht, das später in das Hydrat übergeht, und also wieder rosenroth wird. Durch Kochen wird aus dieser Lösung ein großer Theil der Kohlensäure ausgetrieben, und es fällt ein rosenrothes Pul-

1) Lehrbuch, IV, S. 459.

ver zu Boden, dessen Zusammenschmelzung sich aus folgenden Analysen ergibt:

I. 0,304 Grm. Substanz gaben, in einer Glaskugel erhitzt, 1,042 Grm. Wasser, 0,050 Grm. Kohlensäure und 0,220 Grm. Oxyduloxyd.

II. 0,620 Grm. aus einer anderen Darstellung gaben 0,082 Grm. Wasser, 0,108 Grm. Kohlensäure und 0,448 Grm. Oxyduloxyd. In hundert Theilen enthält also die Substanz:

	Gefunden.		Atome. Berechnet.	
	I.	II.		
Co	69,63	69,67	5	70,04
C	16,44	16,29	2	16,52
H	13,81	13,23	4	13,44
	99,88	99,19		100,00.

Auf diese Weise bildet sich also dasselbe Carbonat, wie durch Fällung mit kohlensauren Alkalien. Berzelius hatte ¹⁾ die, gewiß sehr wahrscheinliche, Vermuthung aufgestellt, daß sich durch Kochen der kohlensauren Lösung, wie bei der Magnesia, ein neutrales Carbonat bilden würde. Diese Vermuthung hat sich also nicht bestätigt.

III.

Durch kohlensaures Ammoniak entsteht in einer Kobaltoxydullösung nur ein geringer Niederschlag von rosenrother Farbe, der sich im Uebermaafs des Fällungsmittels vollkommen auflöst. Durch Kochen fällt aus dieser Lösung ein eben solcher Niederschlag, während sich die Lösung färbt. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist dieselbe wie die des oben beschriebenen, denn:

0,384 Grm. gaben, in einer kleinen Retorte erhitzt, 0,050 Grm. Wasser und 0,271 Grm. Kobaltoxydul blieben zurück. Die Kohlensäure wird aus dem Verluste bestimmt. Also:

1) Ebendasselbst.

	Gefunden	Atome.	Berechnet.
Co	70,57	5	70,04
C	16,41	2	16,52
H	13,02	4	13,44
	<u>100,00</u>		<u>100,00.</u>

IV.

Eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron bringt in einer Kobaltlösung einen rosenrothen Niederschlag hervor, von dem unten die Rede seyn wird; die Lösung bleibt auch rosenroth und läßt durch Kochen einen eben so gefärbten Niederschlag fallen, während sie sich entfärbt. Setterberg stellte diesen Niederschlag dar, indem er unmittelbar die Lösungen von Natroncarbonat und dem Kobaltsalze mischte und zusammen kochte. Meine Analysen ergaben folgende Werthe:

I. 0,561 Grm. gaben 0,095 Grm. Kohlensäure, 0,077 Grm. Wasser und 0,408 Grm. Kobaltoxyduloxyd.

II. 0,500 Grm. gaben 0,066 Grm. Wasser, 0,082 Grm. Kohlensäure und 0,362 Grm. Oxzduloxyd.

III. 0,333 Grm. gaben 0,044 Grm. Wasser, 0,055 Grm. Kohlensäure und 0,242 Grm. Oxyduloxyd.

Dies entspricht folgenden Zahlen:

	Gefunden.			Atome.	Berechn.
	I.	II.	III.	Setterb.	
Co	70,05	69,90	70,27	70,41	5 70,04
C	16,93	16,40	16,51	16,23	2 16,52
H	13,72	13,20	13,21	13,36	4 13,44
	<u>100,70</u>	<u>99,50</u>	<u>99,99</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

V.

Der durch Natroncarbonat erhaltene Niederschlag kann deshalb nicht in einer Atmosphäre von Wasserstoff dargestellt werden, weil dieser einen Theil der Kohlensäure aus dem Bicarbonat austreibt. Ein zweiter Uebel-

stand bei der Darstellung dieses Niederschlags ist der, daß die oben erwähnte rothe Lösung auch ohne Siedhitze leicht das beschriebene Carbonat absetzt, das sich daher mit dem darzustellenden Niederschlage mischen kann. Indefs scheinen diese Facta auf die Zusammensetzung der Substanz keinen merklichen Einfluß auszuüben; denn in drei Versuchen fand ich seine Zusammensetzung gleich:

I. 0,520 Grm. Substanz gaben, in einer Glaskugel erhitzt, 0,096 Grm. Wasser, 0,097 Grm. Kohlensäure und 0,337 Grm. Oxyduloxyd.

II. 0,442 Grm. in einer Retorte erhitzt, gaben 0,083 Grm. Wasser, 0,277 Grm. Oxydul. Der Verlust ist Kohlensäure.

III. 0,522 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,098 Grm. Wasser und 0,326 Grm. Kobaltoxydul.

Nach diesen Zahlen besteht der Niederschlag aus $\text{Co}^4\text{C}^2\text{H}^5$, denn er enthält in 100 Theilen:

	Gefunden.			Atome.	Berechnet.
	I.	II.	III.		
Co	62,57	62,67	62,45	4	62,78
C	18,77	18,60	18,80	2	18,40
H	18,46	18,73	18,75	5	18,82
	99,80	100,00	100,00		100,00.

Wird der Niederschlag in Wasser suspendirt, so geht er nach und nach in das zuerst beschriebene Carbonat über, eine Veränderung, welche durch Siedhitze sogleich eintritt. Deshalb bekam Setterberg durch Kochen des ganzen Niederschlags und der rothen Lösung sogleich jenes Carbonat. Winkelblech giebt an, daß der durch kohlensaures Kali in der Kälte erhaltene Niederschlag Kali enthalte. Das ist aber nicht der Fall, denn wenn er in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffammoniak gefällt und die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltrirt wird, so enthält dieselbe nach dem

Verdampfen keinen fixen Rückstand. Bei Anwendung von 0,783 Grm. Substanz blieben nach der angegebenen Behandlung 0,003 Grm. zurück, welche sich sogar durch neuen Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwärzten, also durch Oxydation des Schwefelkobalts mit durchgeflossen waren.

VI.

Wenn man die Lösungen von kohlensaurem Natron und dem Kobaltoxydulsalze kochend anwendet, und vom Fällungsmittel eine grössere Menge nimmt, als zur Fällung der Lösung nöthig ist, so entsteht ein schön indigblauer Niederschlag. Wird der Niederschlag mit Wasser einige Zeit an der Luft gekocht, so geht seine Farbe in die Grüne über. Dieser grüne Niederschlag enthält dann Kali, und wird er mit Salzsäure übergossen, so entwickelt er eine bedeutende Menge Chlor, so dafs er Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen haben mufs. Auch hier ist also die oben angeführte Kobaltkali-Verbindung dem kohlensauren Salz beigemischt. Er wurde deshalb in einer Atmosphäre von Wasserstoff dargestellt, und seine Farbe dadurch vollkommen blau erhalten. Der Niederschlag wurde etwa eine halbe Stunde mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron gekocht, damit nicht einzelne Theile des unter I. angeführten Carbonats zurückblieben. Wurde diese Vorsicht unterlassen, so gaben die Analysen nicht immer übereinstimmende Resultate. Die Niederschläge, welche ich für vollkommen rein halte, und die nicht den geringsten Stich in's Grüne oder Violette zeigten, gaben folgende Zahlen:

- I. 0,478 Grm. Substanz gaben 0,082 Grm. Wasser und 0,346 Grm. Oxydul.
- II. 0,359 Grm. gaben 0,259 Grm. Oxydul und 0,063 Grm. Wasser.
- III. 0,477 Grm. gaben 0,086 Grm. Wasser, 0,046 Grm. Kohlensäure und 0,357 Grm. Oxyduloxyd.

IV. 1,304 Grm. in einem Platintiegel bei Luftzutritt erhitzt, hinterliessen 0,966 Grm. Oxyduloxyd.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.				Atome. Berechn.	
	I.	II.	III.	IV.		
Co	72,39	72,15	72,12	71,55	4	72,13
C	10,46	10,30	9,64	—	1	10,57
H	17,15	17,55	18,03	—	4	17,30
	100,00	100,00	99,79			100,00

Zuweilen behält der durch Kochen mit kohlensaurem Natron erhaltene Niederschlag eine violette Farbe. Diefs geschieht, wenn nur eine geringe Menge des Fällungsmittels zugegen ist. Er besteht dann aus einem Gemisch des blauen und des unter I. beschriebenen rosenrothen Carbonats; denn die durch seine Analysen erhaltenen Zahlen stimmen nicht mit einander überein, und liegen zwischen denen der genannten Carbonate. Aus der röthlichen Farbe dieses Niederschlags ist wohl die Angabe von Winkelblech zu erklären, dass eine Kobaltlösung durch kohlensaures Natron im Kochen rosenroth gefällt wird.

Das Kobaltoxydul giebt also mit der Kohlensäure drei verschiedene Salze, alle von sehr ungewöhnlicher Zusammensetzung, nämlich bestehend aus $\text{Co}^5 \text{C}^2 \text{H}^4$, $\text{Co}^4 \text{C}^2 \text{H}^5$ und $\text{Co}^4 \text{C} \text{H}^4$; alles Verhältnisse, welche die Aufstellung einer bequemer Formel nicht erlauben. Sowohl diese Carbonate, als auch die oben beschriebenen, durch verschiedene Reactionen erhaltenen Verbindungen zeigen eine grössere Mannichfaltigkeit, als wir sie bei anderen Metallen zu sehen gewohnt sind. Vielleicht finden dieselben Unterschiede auch bei diesen, wie beim Kobalt statt, aber bei letzterem fällt das verschiedene Aussehen der einzelnen Verbindungen leicht auf; die Unterschiede bei anderen Metallen entgehen uns, weil die Farbe der verschiedenen Verbindungen dieselbe ist.

VI. Ueber die Titansäure;

von Heinrich Rose.

Die Titansäure zeigt nicht nur in ihren Verbindungen, sondern auch im freien Zustande so viele merkwürdige Eigenschaften, daß sie ein genaueres Studium verdient. Ich habe seit längerer Zeit mehrere Untersuchungen mit derselben angestellt, von denen ich die bemerkenswerthesten hier mittheilen werde.

I. Ueber die verschiedenen Zustände der reinen Titansäure.

Wenn Titansäure in einer starken Säure, z. B. in Schwefelsäure oder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst ist, so wird sie aus der mit Wasser verdünnten Auflösung durch Ammoniak vollständig gefällt. Bekanntlich ist der Niederschlag sehr voluminös; er läßt sich sehr schwer, indessen vollständig aussüßen. Zeigen sich im Waschwasser durch Reagentien keine Spuren jener Säuren mehr, in denen die Titansäure aufgelöst war, so ist auch diese so vollständig frei von ihnen, daß bei ihrer Auflösung in verdünnter Schwefelsäure man durch salpetersaure Silberoxydauflösung und in der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum nicht die mindeste Trübung erhält.

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist sowohl im feuchten Zustande, als auch nach dem Trocknen vollständig in Säuren löslich; die Auflösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Aber zur vollständigen Löslichkeit ist es durchaus nothwendig, daß die Titansäure mit kaltem Wasser ausgesüßt, und daß auch beim Trocknen derselben keine höhere Tempera-

tur angewandt worden sey; sie muß deshalb über Schwefelsäure vollständig getrocknet werden. Hat man diese Vorsichtsmaafsregeln nicht beobachtet, so ist die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig klar, und erscheint beim Verdünnen mit Wasser mehr oder weniger opalisirend. Es bildet sich durch Aussüßen der durch Ammoniak gefällten Titansäure durch heiss'es Wasser, oder beim Trocknen derselben mittelst erhöhter Temperatur etwas von einer in Säuren nicht löslichen Modification der Titansäure.

Da bei der Behandlung des wasserfreien flüssigen Titanchlorids mit Wasser eine bedeutende Wärme entsteht, so ist die Auflösung desselben nicht klar, sondern trübe. Läßt man hingegen das Titanchlorid so allmählig sich vom Wasser auflösen, daß jede Temperaturerhöhung dabei vermieden wird, so erhält man eine klare Auflösung.

Ist die durch Ammoniak gefällte Titansäure über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet worden, so ist sie Titansäurehydrat. Aber außer Wasser enthält sie immer noch Ammoniak; freilich nur in geringer Menge. Den Ammoniakgehalt verliert sie indessen nicht durch das sorgfältigste Auswaschen mit kaltem Wasser. Glüht man das vollkommen ausgewaschene Titansäurehydrat, so entweicht mit den Wasserdämpfen auch Ammoniak. Ich habe die Menge desselben zu bestimmen gesucht, indem ich 7,670 Grm. des Hydrats in einem Strome von Wasserstoffgas erhitze und das Gas durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure leitete. Ich erhielt durch Platinchlorid unter den bekannten Vorsichtsmaafsregeln eine Fällung, die nach dem Glühen 0,7155 Grm. Platin hinterließ, was 1,62 Proc. Ammoniak im Hydrate entspricht.

Es ist schwer den Wassergehalt im Titansäurehydrat zu bestimmen. Ich habe ungeachtet aller angewandten Mühe keine sicheren Resultate erhalten können. Die mit Ammoniak gefällte Titansäure wurde über Schwefel-

säure so lange getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, wozu ein langer Zeitraum erfordert wurde. Sie verlor dann ferner noch an Gewicht, wenn sie über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht wurde. Die Wassermengen, die ich in mehreren Versuchen durch's Erhitzen des Hydrats erhielt, waren nicht dieselben. Ich erhielt 11,35; 12,41; 12,67 und 12,81 Proc. Wasser, und ohne Hülfe der Luftpumpe 15,00; 18,52 und 16,37 Procent. Von diesem Wassergehalte müssen indessen noch 2,47 Proc. Ammoniumoxyd (1,62 Proc. Ammoniak entsprechend) abgezogen werden, so daß also das Titansäurehydrat im Hundert besteht aus:

2,47 Ammoniumoxyd

9,84 Wasser

87,69 Titansäure

100,00.

Das Wasser enthält 8,75 Th., die Titansäure 34,82 Th. Sauerstoff; letztere also vier Mal so viel Sauerstoff, als das Wasser ($2\text{Ti} + \text{H}$).

Wird das Titansäurehydrat beim Ausschluss der Luft erhitzt, so wird es schwärzlich. Diese schwärzliche Farbe könnte wohl einer anfangenden Reduction zugeschrieben werden, welche durch den Ammoniakgehalt hervorgebracht wird. Beim Zutritt der Luft geglüht, wird das Hydrat bräunlich, und die Stücke zeigen dann einen ziemlich starken Glanz.

Die mit Ammoniak gefällte Titansäure zeigt beim Glühen eine Feuererscheinung, gleich dem Chromoxyd. Sie ist um so schwächer, je mehr die gefällte Titansäure mit heißem Wasser ausgesüßt worden ist.

Diese Feuererscheinung findet statt, wenn auch die Titansäure beim Ausschluss der Luft und in einer sauerstofffreien Atmosphäre, wie z. B. in Wasserstoffgas, geglüht wird. Beim Erhitzen beim Zutritt der Luft findet vor dem Eintreten der Feuererscheinung keine höhere

Oxydation, wie beim Chromoxyd, statt, obgleich ich aus einigen Versuchen schliessen muß, daß es noch eine höhere Oxydationsstufe des Titans, als die Titansäure, geben kann ¹⁾). Bisweilen, wenn die Titansäure lange erhitzt, aber nicht bis zum Glühen gebracht worden war, findet beim nachherigen Glühen keine Feuererscheinung statt.

Sowohl das Titansäurehydrat, als auch die über einer Spirituslampe geglühte Titansäure zeigen unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur, sondern erscheinen unter demselben glasartig.

Es ist bekannt, daß die mit Ammoniak gefällte Titansäure nach dem Glühen aufhört in verdünnten Säuren auflöslich zu seyn, und daß nur durch längere Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure sie sich in derselben auflöst.

Wenn Titansäure in Säuren aufgelöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt worden ist, so kann bekanntlich die Titansäure durch's Kochen der Auflösung zum Theil, bisweilen auch vollständig gefällt werden. Es ist gleichgültig, ob hierbei eine durch Ammoniak gefällte Titansäure nach ihrer Auflösung in verdünnten Säuren angewandt wird, oder eine geglühte Titansäure nach ihrer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, oder nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali,

- 1) Die merkwürdige Oxydation des Chromoxydhydrats zu Chromsuperoxyd, welche Hr. Krüger zuerst beobachtet hat, und welche vor der Feuererscheinung stattfindet, wenn das Chromoxydhydrat beim Zutritt der Luft erhitzt wird, ist eine Erscheinung, welche mit der Feuererscheinung selbst in keinem Zusammenhange steht. Denn letztere findet eben sowohl beim Zutritt der Luft statt, als auch wenn das Chromoxydhydrat beim Ausschluss derselben, oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure- oder Wasserstoffgas geglüht wird. Sie erscheint dann ruhiger, als wenn das Glühen beim Zutritt der Luft stattgefunden hat, weil im letzteren Fall die Feuererscheinung mit einer Entwicklung von Sauerstoffgas, und daher mit einem Umher-schleudern des Oxyds begleitet ist.

und Auflösung der geschmolzenen Masse, oder eine in Säuren bewirkte Auflösung von titansaurem Alkali, durch Schmelzung irgend einer Modification der Titansäure mit kohlensaurem feuerbeständigen Alkali erhalten, oder endlich eine Auflösung von Titanchlorid in Wasser; denn alle diese Auflösungen enthalten dieselbe Modification der Titansäure. Die Ausscheidung der Titansäure, welche in der Auflösung in Säuren als Base enthalten ist, erfolgt, indem sie durch das Wasser, das in diesem Falle als eine stärkere Base auftritt, gefällt wird. Derselbe Erfolg, der bei der Fällung des Wismuth-, Antimon- und Quecksilberoxyds in der Kälte stattfindet, zeigt sich bei der Titansäure, dem Eisenoxyd und vielen anderen schwachen Basen erst beim Kochen.

Es glückt nicht, die Titansäure, wenn sie in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt ist, vollständig durch's Kochen zu fällen. Wohl aber geschieht dies, wie dies auch schon Berzelius vor längerer Zeit bemerkt hat, wenn sie in Schwefelsäure aufgelöst ist, und die Auflösung verdünnt angewandt wird. Es gehört aber ein sehr anhaltendes Kochen dazu, um die Titansäure gänzlich zu fällen. Eine solche gefällte Titansäure läßt sich mit reinem Wasser, auch mit heißem, vollständig aussüßen, ohne dabei milchicht durch's Filtrum zu gehen, was bekanntlich bei der durch's Kochen aus der chlorwasserstoffsäuren Flüssigkeit erhaltenen im hohen Grade der Fall ist.

Die durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Titansäure unterscheidet sich wesentlich von der durch Ammoniak niedergeschlagenen. Sie hat ihre leichte Löslichkeit in Säuren verloren, ähnelt dadurch der geglühten Titansäure, und ist, wie diese, besonders nur durch's Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Diese beiden Modificationen der Titansäure, die durch's Kochen und die durch Ammoniak aus den Auflösungen gefällte, verhalten sich zu einander, wie die beiden bekannten Modificationen des Zinnoxyds, auf wel-

die letztere Berzelius schon vor sehr langer Zeit aufmerksam gemacht hat. Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist dem aus seinen Auflösungen, namentlich aus der des Zinnchlorids, durch Ammoniak niedergeschlagenen Zinnoxid in seiner leichten Auflöslichkeit in verdünnten Säuren ähnlich, und unterscheidet sich nur besonders dadurch von ihm, daß es sich vollkommen durch Wasser aussüßen läßt, was beim Zinnoxide nicht der Fall ist, das beim Auswaschen sich aufzulösen anfängt. Die durch's Kochen gefällte Titansäure ähnelt dem durch Salpetersäure erhaltenen Zinnoxid, welches, wie jene, in verdünnten Säuren sich nicht auflöst.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Modificationen der Titansäure zeigt sich auch bei dem Glühen beider. Die durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Säure zeigt beim Glühen keine Feuererscheinung und bleibt weiß. Erhitzt erscheint sie zwar citronengelb, wird aber bei dem Erkalten wiederum weiß, eine Erscheinung, die sich bei vielen weißen Metalloxyden zeigt. Die durch Ammoniak gefällte Säure hingegen erscheint nach dem Glühen immer bräunlich, und diese bräunliche Farbe ist ihr wesentlich. Sie ist bei dieser geglühten Titansäure bald mehr, bald weniger dunkel, wie ich dies weiter unten noch ausführlicher erörtern werde.

Es kommen in der Natur mehrere krystallisirte Mineralien vor, die aus reiner Titansäure bestehen, unwesentlich verunreinigt mit kleinen Mengen von Eisenoxyd, bisweilen, jedoch selten, auch sehr kleine Mengen von Manganoxyd enthaltend. Die in der Natur vorkommende Titansäure hat Aehnlichkeit mit der durch Ammoniak gefällten und darauf geglühten Titansäure. Es ist interessant die Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure unter einander und mit denen der künstlich dargestellten Säure zu vergleichen.

1)

1) Rutil.

Von allen den in der Natur vorkommenden Modificationen der Titansäure ist der Rutil bei weitem die häufigste. Er ist von röthlichbrauner Farbe; diese Farbe ist ihm, wie der künstlich bereiteten, durch Ammoniak gefällten und geglühten Titansäure eigenthümlich, und rührt nicht von einem Eisengehalte her. Er verändert seine Farbe durch heftiges Glühen selbst im Porcellanofen nicht; auch nicht wenn er in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas geglüht wird. Er ist, wie die künstlich bereitete, geglühte Titansäure, in Säuren unlöslich, nur concentrirte Schwefelsäure löst ihn beim Erhitzen auf, wenn er vorher zum feinsten Pulver gebracht worden ist. Leichter noch, als durch Schwefelsäure, wird er durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser gelöst.

Durch neuere Versuche habe ich mich wiederum überzeugt, daß der Rutil nur aus Titansäure besteht. Ich fand die Menge des Eisenoxyds in verschiedenen Abänderungen des Rutils zu einem oder etwas mehr als einem Procent, also eine ganz ähnliche Menge, wie ich sie in dem Rutil von St. Yrieux vor langer Zeit gefunden hatte ¹⁾).

Von allen Modificationen der in der Natur vorkommenden Titansäure ist der Rutil die schwerste. Das specifische Gewicht des Rutils wird nach allen, wenigstens den neueren und nicht zu alten, Bestimmungen ziemlich übereinstimmend angegeben, ein Beweis, daß die verschiedenen Abänderungen desselben von gleicher Beschaffenheit sind. Klaproth giebt dasselbe zwar bei seinen früheren Untersuchungen zu 4,180 ²⁾ (Rutil aus Ungarn und aus Spanien) und zu 4,055 ³⁾ (Rutil von Aschaf-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. III S. 166.

2) Beiträge, I, S. 234, II, S. 223.

3) Beiträge, II, S. 225.

fenburg) an, bei seinen späteren aber zu 4,240 ¹⁾ (Rutil von Arendal). Die Methode indessen, der sich Klaproth zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Mineralien bediente, war keine genaue. Mohs ²⁾ giebt das spec. Gewicht des Rutils von Ohlapian in Siebenbürgen zu 4,249; nach Breithaupt ³⁾ ist das spec. Gewicht des Rutils zwischen 4,250 bis 4,291.

Ich habe das specifische Gewicht vom Rutil von zwei verschiedenen Fundorten bestimmt. Von der einen fand ich dasselbe 4,255, als ein ganzer Krystall, 5,617 Grm. schwer zur Untersuchung angewandt wurde. Derselbe im Stahlmörser zu einem, durch feines Linon gesiebten, feinen Pulver gebracht, zeigte bei einer Menge von 3,9795 Grm. ein spec. Gewicht von 4,253.

Bei einem andern Stücke Rutil (einem Krystall 6,4945 Grm. schwer) zeigte sich das spec. Gewicht 4,239. Derselbe wurde in einem Platintiegel der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, wodurch er sich gar nicht, auch nicht im Gewichte, veränderte. Das spec. Gewicht des geglühten Rutils war 4,228. Er war minder rein als der vorige.

2) Brookit.

Dieses Mineral ist von Soret entdeckt, von Levy aber benannt und zuerst ausführlich beschrieben worden ⁴⁾. Es unterscheidet sich zwar wesentlich durch seine Krystallform, welche zwei- und zweigliedrig ist, vom Rutil, und kann in dieser Hinsicht auch nicht entfernt mit ihm verwechselt werden, aber hinsichtlich der Farbe und des Glanzes kommt er mit ihm ganz überein. Auch das feine Pulver des Brookits ist dem des Rutils vollkommen ähnlich. Wie dieser, ist es als Pulver in

1) Beiträge, III, S. 154.

2) Naturgeschichte des Mineralreichs, II, S. 416.

3) Charakteristik des Mineralsystems, S. 212.

4) Poggendorff's Annalen, Bd. V S. 162.

Säuren unlöslich, und wird nur durch concentrirte Schwefelsäure, oder durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser gelöst.

Der Brookit ist noch nicht analysirt worden. Man weiß bloß, daß er ein titanhaltiges Mineral sey. Ich habe zur Untersuchung ausgezeichnete Krystalle vom Snowdon in Wales durch Hrn. Brooke aus London erhalten, die Seiten- und Endflächen enthielten und durchscheinend waren. Später bekam ich vom hiesigen Mineralienhändler, Hrn. Krantz, Krystalle des Brookits, die nicht durchscheinend und von etwas dunklerer Farbe waren.

Ich habe den Brookit auf mannichfaltige Weise untersucht, indem ich ihn theils durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, theils durch's Erhitzen mit Schwefelsäure, theils durch's Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zersetzte. Ich fand, daß er nur aus Titansäure bestand, gemengt mit einer ähnlichen Menge von Eisenoxyd, wie der Rutil. Ich erhielt bei einer Untersuchung 1,41 Proc. Eisenoxyd.

Wird die Titansäure des Brookits mit Kohle gemengt, und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid, wie von der Titansäure des Rutils und des Titaneisens.

Der Brookit unterscheidet sich indessen, außer durch die Krystallform, auch durch das specifische Gewicht vom Rutil. Er ist etwas leichter als letzterer.

Ich fand dasselbe bei den durchscheinenden Krystallen bei einer Wägung 4,131, bei einer andern 4,128. Zu diesem Versuche wurden funfzehn Krystalle, 3,154 Grm. wägend, genommen. Bei den undurchsichtigen Krystallen fand ich das spec. Gewicht etwas höher, nämlich 4,167 und 4,165, als eine Menge von 2,9295 Grm. angewandt wurde.

Wird der Brookit geglüht, so wird sein spec. Gewicht erhöht. Ich konnte zu diesen Versuchen nur den

undurchsichtigen Brookit anwenden, weil leider die durchsichtigen Krystalle zu Analysen verbraucht worden waren, ehe die Versuche zur Bestimmung des spec. Gewichts angestellt wurden. Wurde derselbe über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, so decrepitierte er bei der ersten Einwirkung der Hitze. Nach einem Glühen von $\frac{3}{4}$ Stunden hatten 2,929 Grm. desselben 0,010 Grm. an Gewicht verloren und wogen 2,919. Das spec. Gewicht des geglühten Brookits war 4,192.

Wurde der Brookit darauf länger als drei Stunden im Kohlenfeuer einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, so hatte er sich dadurch nicht im Gewicht verändert; aber seine Farbe war dunkler geworden. Auch hinsichtlich des spec. Gewichts hatte keine Veränderung stattgefunden; ich fand dasselbe 4,173.

Derselbe Brookit wurde darauf der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt; aber weder das absolute noch das specifische Gewicht erlitten dadurch eine Veränderung. Ich fand letzteres 4,171.

Es ist mir wahrscheinlich, daß die durchscheinenden Krystalle des Brookits durch Erhitzung ein noch höheres, dem Rutil ähnliches specifisches Gewicht erhalten hätten.

3) Anatas.

Der Anatas ist zuerst von Vauquelin untersucht worden, der in ihm zuerst ein neues Metall vermuthete, sich darauf aber überzeugte, daß seine chemischen Eigenschaften mit denen des Rutils vollkommen übereinstimmen ¹⁾.

Die große Seltenheit des Minerals und die Schwierigkeit, sich zur Analyse hinreichende Mengen zu verschaffen, hat die Chemiker verhindert, die merkwürdigen Untersuchungen von Vauquelin zu wiederholen.

1) *Annales de chimie*, T. XLII p. 72.

Man begnüge sich durch Löthrohrversuche die von ihm gefundenen Resultate zu bestätigen.

Der Anatas kommt verschieden gefärbt vor; er findet sich blau und braun, in's Gelbe und Rothe sich ziehend. Wegen der blauen Farbe, welche bekanntlich auch die Titansäure den Flüssen vor dem Löthrohre in der inneren Flamme mittheilt, hat man bisweilen den Anatas für eine niedrigere Oxydationsstufe, als es die Titansäure ist, gehalten. Diefs ist aber nicht der Fall; denn glüht man den Anatas beim Zutritt der Luft etwas stark, so wird er gelb, ohne an Gewicht zuzunehmen. Ich habe im Gegentheile bisweilen eine, wiewohl höchst geringe Abnahme des Gewichts nach sehr starkem Glühen bemerkt. Wenn daher der blaue Anatas seine Farbe einem Titanoxyde verdankt, so muß die Menge desselben ganz außerordentlich unbedeutend seyn. — Das Pulver von jedem Anatas ist immer weiß, es wird, wie das der Titansäure, beim Erhitzen gelb, aber beim Erkalten wiederum weiß.

Das Pulver des Anatas hat vollkommen alle Eigenschaften der geglühten Titansäure. Es ist unlöslich in Säuren, außer in concentrirter Schwefelsäure durch's Erhitzen, so wie auch durch's Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung mit Wasser.

Ich habe sowohl den Anatas von Bourg d'Oisan, als auch besonders den von Brasilien untersucht. Ich habe vergebens nach anderen Bestandtheilen gesucht, und habe nur Titansäure darin gefunden, mit allen Eigenschaften, wie die des Rutils und des Brookits, auch, wie in diesen, durch etwas Eisenoxyd verunreinigt, nur ist die Menge desselben im Anatas noch geringer, als im Rutil und im Brookit. In einem sehr reinen Anatas von Brasilien, der von allem anhängenden Eisenoxyd durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt worden war, fand ich nur 0,25 Proc. Eisenoxyd.

Wird die Titansäure des Anatas mit Kohle gemengt,

und das Gemenge einem Strome von Chlorgas bei Rothglühhitze ausgesetzt, so erhält man flüssiges Titanchlorid.

Die Krystallform des Anatas und des Rutils ähneln sich zwar in sofern, als sie beide zu dem viergliedrigen Systeme gehören, aber die Octaëder beider lassen sich bekanntlich nicht auf einander zurückführen.

Das specifische Gewicht des Anatas ist geringer als das des Rutils, und selbst auch als das des Brookits. Vauquelin fand dasselbe bei dem Anatas von Bourg d'Oisan 3,857. — Nach Mohs ist dasselbe 3,826 ¹⁾, nach v. Kobell 3,82 ²⁾, nach Breithaupt aber nur 3,750 ³⁾.

Ich habe mir zu wenig von dem Anatas von Bourg d'Oisan verschaffen können, um das specifische Gewicht desselben zu bestimmen. In größeren Quantitäten ist der von Brasilien zu erhalten, wo er auf Quarz aufgewachsen vorkommt; aber wenn man auch von diesem nur einigermaßen hinreichende Mengen zur Untersuchung anwenden will, so wird dieselbe überaus kostbar. Ich habe die Versuche zu zwei verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Mengen angestellt, aber, wie man sehen wird, mit gleichem Erfolge. In beiden Versuchen habe ich Quantitäten von nur etwas mehr als 1½ Grm. anwenden können, Quantitäten, die man freilich für eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichts für unzureichend halten müßte. Ich habe aber bei denselben die größte Genauigkeit angewandt, und die Versuche oft wiederholt.

Bei meinem früheren Versuche wandte ich 1,696 Grm. des brasilianischen Anatas an. Derselbe wurde zwar in Krystallen angewandt, war aber vollkommen von allen Beimengungen gereinigt. Das specifische Gewicht

1) Naturgeschichte des Mineralreiches, Th. II S. 418.

2) Charakteristik des Mineralsystems, S. 329.

3) Grundzüge der Mineralogie, S. 248.

desselben fand ich 3,8899. — Nachdem derselbe gepulvert worden war, fand ich das specifische Gewicht 3,912.

Das Pulver wurde darauf einer starken Rothglühhitze in einem Kohlenfeuer ausgesetzt. Das Gewicht verminderte sich durch's Glühen um 0,0005 Grm.; das weisse Pulver war dadurch schwach bräunlich geworden und an den Rändern zusammengesintert. — Das specifische Gewicht des geglühten Pulvers fand ich 4,196.

Das geglühte Pulver wurde darauf einer anhaltenden und starken Weissglühhitze, durch Coaks hervorgebracht, ausgesetzt. Das Gewicht veränderte sich dadurch nicht, das Pulver war aber stärker zusammengesintert, als durch die Rothglühhitze. Das specifische Gewicht fand ich nun 4,234.

Bei dem zweiten, weit später angestellten Versuche konnte ich 1,554 Grm. von einem auserlesenen Anatas von Brasilien anwenden. Das specifische Gewicht desselben in ganzen Krystallen fand ich bei zwei Versuchen 3,927 und 3,917.

Der Anatas wurde während $\frac{3}{4}$ Stunden einer Rothglühhitze über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge ausgesetzt. Sein Gewicht verminderte sich dadurch um 0,002 Grm. ¹⁾ Die Farbe war hellbraun geworden, von derselben Nüance, wie sie einige Arten des Titanits zeigen. An einigen wenigen Stellen war er auch schwärzlich bläulich geblieben. Das specifische Gewicht der geglühten Krystalle fand ich 4,117; bei einem anderen Versuche 4,125.

Er wurde darauf während drei Stunden einer guten

- 1) Diese geringe Gewichtsabnahme rührt vielleicht weniger von einem verminderten Gewichte des Anatas her, als von einem veränderten Gewichte des tarirten Platintiegels, der, über einer Spirituslampe geglüht, sich weit mehr, vielleicht durch Aufnehmen und Abgeben von Kohlenstoff, den das Platin durch Spiritusdampf aufnehmen kann, verändert, als wenn er, in andere grössere Platintiegel eingeschachtelt, einem Kohlenfeuer ausgesetzt wird.

Rothglühhitze zwischen Holzkohlen ausgesetzt, und hatte dadurch gar keine Gewichtsveränderung erlitten. Die Farbe war etwas dunkler geworden, aber die schwärzlichblauen Stellen waren nicht verschwunden. Das specifische Gewicht fand sich in zwei Versuchen zu 4,166 und 4,161.

Bei genauer Besichtigung fand sich, daß die schwarzblauen Stellen des geglühten Anatas, welche erst beim Glühen hervorgetreten, und beim nicht geglühten Mineral nicht zu bemerken waren, von einer fremdartigen quarzigen Substanz, in welcher der Anatas eingesprengt war, herrührten. Das Fremdartige wurde vollständig getrennt; das specifische Gewicht fand sich nun in zwei Versuchen zu 4,233 und 4,251.

Wurde dieser Anatas darauf der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so veränderte er sich weder im absoluten noch im specifischen Gewichte. Er war nur dadurch brauner geworden und hatte einen stärkeren Glanz erhalten.

Der geglühte Anatas hatte übrigens die Krystallform des nicht geglühten Anatas behalten, und bildete daher Afterkrystalle von demselben.

Rutil, Brookit und Anatas sind also drei ausgezeichnet deutlich krystallisirte Körper, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung ganz verschiedene Krystallformen besitzen, von denen die eine nicht von der andern abgeleitet werden kann. Es ist diels das erste Beispiel einer entschiedenen Trimorphie bei ganz gleich zusammengesetzten Körpern. Daß isomorphe Körper trimorph seyn können, davon hat man schon ein Beispiel am Kalkspath, Arragonit und Barytocalcit gehabt.

Wir haben gesehen, daß die drei genannten Körper sich wesentlich durch ihr specifisches Gewicht von

einander unterscheiden; aber auch, daß durch Erhöhung der Temperatur das specifische Gewicht bei den leichteren vergrößert werden könne.

Rutil hat von den drei Substanzen das höchste specifische Gewicht. Dasselbe wird nicht verändert, wenn er lange einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Brookit hat ein niedrigeres specifisches Gewicht als Rutil. Wird derselbe einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so vermehrt sich dasselbe, und erreicht wahrscheinlich bei sehr reinen Stücken das des Rutils.

Anatas hat von den drei Körpern das leichteste specifische Gewicht. Durch erhöhte Temperatur vergrößert sich dasselbe, nimmt zuerst das des Brookits an, und erreicht endlich durch länger anhaltende und mehr erhöhte Temperatur das des Rutils.

Wir können also annehmen, daß durch erhöhte Temperatur Brookit sich in Rutil verwandle, so wie das Anatas durch Erhöhung der Temperatur zuerst in Brookit und endlich in Rutil übergehe, freilich in allen Fällen mit Beibehaltung der Form, also unter Bildung von Austerkrystallen.

Dieselben merkwürdigen Veränderungen, welche die verschiedenen Arten der in der Natur vorkommenden Titansäure durch Erhöhung der Temperatur erleiden, finden auch unter ähnlichen Umständen bei der künstlich bereiteten statt.

Wird Titansäure durch Ammoniak gefällt, die Fällung ganz vollkommen ausgestüßt, getrocknet und dann durch eine Spiritusflamme möglichst kurze Zeit schwach geglüht, so hat sie das specifische Gewicht des Anatas.

Die Titansäure, welche ich zu diesen Versuchen, die auf mannigfache Weise wiederholt und verändert wurden, anwandte, war theils aus Rutil, theils aus Iserin oder andern Abänderungen des Titaneisens bereitet worden. Ersterer wurde gewöhnlich als feines Pulver mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die ge-

geschmolzene Masse mit Wasser aufgelöst; letzteres wurde zuerst durch Schmelzen mit Schwefel und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure von der größten Menge seines Eisengehaltes befreit, worauf die erhaltene Titansäure ebenfalls mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wurde. Aus den Auflösungen wurde die Titansäure durch anhaltendes Kochen gefällt, und die gefällte Titansäure von der kleinen Menge des Eisenoxyds auf die Weise gereinigt, daß man sie mit Schwefelammonium, wodurch sie schwärzlich wurde, darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelte und endlich mit Wasser vollkommen aussüßte. Die Titansäure wurde darauf in concentrirter Schwefelsäure durch's Erhitzen aufgelöst, die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit sehr vielem kalten Wasser vollkommen ausgesüßt.

Eine auf diese Weise erhaltene Titansäure enthielt indessen noch eine höchst geringe Menge von Eisenoxyd, weshalb die größeren Mengen von Titansäure, die ich zu meinen Versuchen gebrauchte, aus der Auflösung in zweifach schwefelsaurem Kali oder in Schwefelsäure durch Ammoniak gefällt wurden, wobei man ein Uebermaafs des Fällungsmittels vermied, darauf Schwefelammonium hinzusetzte, und gasförmige schweflichte Säure so lange hindurchleitete, bis die Titansäure vollständig weiß erschien, worauf dieselbe ausgesüßt wurde. Durch diese Methode, die wir Berthier verdanken, erhält man die Titansäure vollkommen eisenfrei, besser wenigstens als auf irgend eine andere mir bekannte Weise. So vortrefflich indessen diese Methode auch ist, um die Titansäure vollkommen rein darzustellen, so eignet sie sich nicht zu einer quantitativen Trennung, indem immer etwas Titansäure mit dem Schwefeleisen aufgelöst wird.

Die erhaltene Titansäure wurde wiederum in Schwefelsäure aufgelöst, was in diesem Falle unter Entwick-

lung von schweflichter Säure geschieht. Löst man beträchtliche Mengen von Titansäure durch's Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale auf, so erhält man endlich einen ganz dicken Syrup, der zu einem harten Leime erstarren kann. Er löst sich leicht im kalten Wasser auf, aber nicht vollständig, wenn nicht ein Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugefügt worden war. Aus der mit vielem Wasser verdünnten Auflösung wurde durch ein Uebermaafs von Ammoniak die Titansäure gefällt, die ich zu den folgenden Versuchen anwandte. Die bedeutenden Mengen, mit denen ich arbeitete, erforderten bei dem voluminösen Zustand der durch Ammoniak gefällten Titansäure einen außerordentlichen Aufwand von Zeit und Wasser zum vollständigen Auswaschen.

Wurde die Titansäure auf die oben angeführte Weise sehr schwach geglüht, so zeigten die verschiedenen Mengen, welche zu verschiedenen Zeiten bereitet worden waren, folgende specifische Gewichte bei verschiedenen Versuchen:

1) 4,6785 Grm.	hatten das spec. Gew. von	3,892
		3,899
2) 5,3305 Grm.		3,913
		3,914
		3,919
3) 2,699 Grm.		3,924
		3,927
4) 2,683 Grm.		3,9297
		3,934
5) 4,342 Grm.		3,954
		3,959
		3,965

Man sieht, dafs das specifische Gewicht dieser Arten von Titansäure mit dem des Anatas übereinstimmt. Die letzte Menge hatte deshalb ein höheres specifisches Gewicht als die andern, weil sie vielleicht stärker oder

vielmehr länger als die andern Mengen geglüht worden war. Sie war zu einer Zeit bereitet worden, als ich den Einfluß der erhöhten Temperatur auf das specifische Gewicht der Titansäure noch nicht kannte.

Hier muß ich noch bemerken, daß ich in früheren Zeiten eine Titansäure, durch Fällung mit Ammoniak, bereitet hatte, die ein noch niedrigeres specifisches Gewicht als Anatas zeigte.

3,2685 Grm. derselben zeigten das spec. Gew.	3,660
- - - - -	3,655
3,1545 Grm. - - - - -	3,6598
- - - - -	3,655.

Diese Titansäure war, wie ich glaube, vollkommen rein. Da ich sie aber schon vor sehr langer Zeit bereitet und zu andern Versuchen verbraucht hatte, so kann ich nicht bestimmen, bis zu welchem Grade sie vor dem Wägen erhitzt worden war. Es ist also vielleicht möglich, daß es bei der künstlich bereiteten Titansäure eine Modification giebt, die ein noch niedrigeres specifisches Gewicht als der Anatas hat.

Wird die Titansäure mit dem specifischen Gewicht des Anatas einer stärkeren und länger anhaltenden Hitze ausgesetzt, so vermehrt sich ihr specifisches Gewicht. Ich glaube gefunden zu haben, daß zwar eine sehr hohe Temperatur diese Umänderung befördert, daß es aber auch darauf ankommt eine sehr lange anhaltende höhere Temperatur anzuwenden. Denn ich habe fast dieselben Erfolge gehabt, wenn ich die Titansäure sehr lange durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge in der Rothgluth erhielt, als wenn ich dieselbe einer Weißglühhitze zwischen Coaks in einem stark ziehenden Windofen aussetzte.

Ein Theil der Titansäure von dem specifischen Gewichte des Anatas, welche nur kurze Zeit mittelst einer Spirituslampe eine schwache Rothgluth erlitten hatte, wurde länger als eine Stunde der stärksten Rothgluth

ausgesetzt, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzug hervorzubringen vermag.

2,664 Grm. derselben zeigten ein spec. Gew. 4,098

- - - - - 4,094

Sie wurden derselben Hitze noch länger ausgesetzt:

2,630 Grm. derselben zeigten alsdann ein spec. Gew. 4,103

- - - - - 4,098

Es hatte also durch längeres Glühen die Titansäure in diesem Falle ihr specifisches Gewicht wohl eigentlich nicht vermehrt.

Eine andere Menge der Titansäure von dem spec. Gewicht des Anatas wurde demselben Versuch unterworfen, derselbe aber noch länger fortgesetzt. Ich erhielt sie dadurch allerdings von einem noch höheren specifischen Gewichte:

6,192 Grm. derselben zeigten ein spec. Gew. 4,206

- - - - - 4,202

- - - - - 4,200.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs auf dieselbe Weise, bei einer andern Menge der Titansäure vom specifischen Gewicht des Anatas, erhielt ich ähnliche Resultate:

6,2645 Grm. derselben zeigten ein spec. Gew. von 4,199

- - - - - 4,194

- - - - - 4,192

Es wurde darauf Titansäure vom specifischen Gewichte des Anatas einer Weißglühhitze zwischen Coaks in einem sehr gut ziehenden Windofen ausgesetzt. Sie erhielt dadurch eine dunklere braune Farbe, und war stark zusammengesintert. Das Gewicht hatte sich nur um 0,020 Procent vermindert, was vielleicht auch eine Folge der Gewichtsveränderung des Platintiegels seyn konnte. Zur Bestimmung des spec. Gewichtes wurde die zusammengesinterte Titansäure gepulvert:

7,315 Grm. dieser Titansäure zeigten das spec. Gew. 4,210

4,208

4,206

Aus diesen Resultaten ersieht man, daß eine anhaltende Rothgluth, durch eine Spirituslampe bewirkt, bei der Titansäure dieselben Resultate hervorbringen kann, wie eine Weißglühhitze.

Es wurde endlich die Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Hierdurch sinterte sie sehr stark zusammen, schmolz aber nicht, und erhielt eine ähnliche braunrothe Farbe, wie durch Weißglühhitze, ganz ähnlich der Farbe, wie sie der Rutil zeigt. Das spec. Gewicht dieser Titansäure fand sich in ganzen Stücken bei 5,993 Grm. 4,229.

Aber dieses war noch nicht das wahre spec. Gewicht dieser geglühten Titansäure. Obgleich die stark zusammengesinterten Stücken lange und anhaltend mit Wasser gekocht worden waren, so müssen sie doch nicht ganz luftfrei gewesen seyn, denn das spec. Gewicht des Pulvers war höher. Es zeigten nämlich 2,0245 Grm. der gepulverten Säure ein spec. Gewicht 4,244 und 4,254.

Es ist dieß das höchste spec. Gewicht, welches die Titansäure durch's Glühen erhalten kann. — Ich glaube auch, daß in diesem Falle das Feuer des Porcellanofens weniger durch seine intensive Hitze, als durch seine lange Dauer den Erfolg hervorgebracht hat.

Sowohl die durch's Coaksfeuer, als auch die durch die Hitze des Porcellanofens geglühte Titansäure hatte eine bedeutend dunkelbraunere Farbe, als die der Hitze der Spirituslampe ausgesetzte, obgleich letztere ein nur unbedeutend geringeres specifisches Gewicht haben kann, wie wenigstens die durch Coaks erhitze Titansäure. Diese dunklere Farbe rührt nicht von einer höchst kleinen Beimengung von zu Titanoxyd reducirter Titansäure her, denn die dunkelbraune Farbe wird nicht lichter durch's Glühen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas.

Die dunkelbraune Farbe ist die des Rutils. Aber die Titansäure ist auch durch lange anhaltendes und heftiges Erhitzen Rutil geworden, der von allen Modificationen der Titansäure das höchste spec. Gewicht hat.

Wir sehen also, daß die künstlich bereitete Titansäure durch schwaches Erhitzen den Zustand des Anatas annimmt, und aus diesem, durch stärkeres und lange anhaltendes, durch den Zustand des Brookits endlich in den des Rutils übergeht.

Die Thatsache, daß die Titansäure durch erhöhte Temperatur ihr specifisches Gewicht bedeutend verändern kann, erscheint mir besonders in sofern nicht unwichtig, als diese Veränderungen einen Einfluss auf das Atomvolum derselben äußern. Man hat das Atomvolum analog zusammengesetzter Körper verglichen, und gefunden, daß in vielen Fällen zwar dasselbe gleich ist, in einigen indessen bedeutende Verschiedenheiten stattfinden können. Vielleicht, daß einige dieser Verschiedenheiten verschwinden werden, wenn man das Atomvolum bei den verschiedenen, analog zusammengesetzten Körpern nur dann vergleicht, wenn man überzeugt ist, daß sie in einem gleichen Zustand der Dichtigkeit sich befinden.

Es ist möglich, daß die künstlich dargestellte Titansäure nicht das einzige Oxyd sey, bei welchem durch verschiedene Hitzgrade die Dichtigkeit wesentlich verändert wird. Jetzt, wo die Kenntniß des specifischen Gewichtes der Körper ein bei weitem größeres Interesse hat, als sonst, scheint es mir wichtig, hierauf aufmerksam zu seyn. Ohne daß Körper schmelzen, können sie, wie dieß die Titansäure thut, durch verschiedene Hitzgrade, oder auch nur durch eine kürzere oder längere Einwirkung derselben Temperatur verschiedene Dichtigkeiten erlangen.

Es ist wahrscheinlich, daß isomorphe Körper bei analoger Zusammensetzung von analoger Dichtigkeit seyn, und daher dasselbe Atomvolum haben müssen. Es ist

bekannt, daß Titansäure und Zinnoxyd isomorph sind, indem Rutil und Zinnstein dieselbe Krystallform haben. Aber von allen Modificationen der Titansäure hat gerade der Rutil ein Atomvolum, das dem des Zinnsteins am wenigsten analog ist.

Ich habe das specifische Gewicht des Zinnoxyds, durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten, 6,849 gefunden. Dasselbe wurde bestimmt, als es nach dem Erhitzen längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet worden war. Nach dem Erhitzen sogleich gewogen, zeigte es ein spec. Gewicht 6,978. Dieß stimmt mit dem spec. Gewichte des Zinnsteins überein. Mohs giebt es von einer krystallisirten Varietät zu 6,960 an; nach Breithaupt ist dasselbe bei den lichterem Varietäten zwischen 6,927 und 7,180, bei den schwarzen hingegen zwischen 6,892 und 6,915.

Nehmen wir das specifische Gewicht des Zinnoxyds zu 6,8 an, so ist das Atomvolum desselben 137. Das Atomvolum der drei verschiedenen Modificationen der Titansäure hingegen weicht davon bedeutend ab. Nimmt man das specifische Gewicht der Titansäure von der Modification des Rutils zu 4,253 an, so ist das Atomvolum derselben 118,4; das von der Modification des Brookits, dessen specifisches Gewicht zu 4,131 angenommen, ist 121,9, und das von der Modification des Anatas, wenn wir dessen spec. Gewicht zu 3,912 annehmen, 128,75, Zahlen, die sich sehr von der des Atomvolums des Zinnoxyds entfernen, am meisten aber gerade die, welche dem Rutil zukommt, von welcher man eine Uebereinstimmung mit der des Zinnsteins und des Zinnoxyds erwarten sollte.

Die Zahl, welche das Atomvolum des Zinnoxyds ausdrückt, entspricht einer Zahl, welche aus dem specifischen Gewicht einer Modification der Titansäure abgeleitet werden kann, welcher ich oben schon Erwähnung gethan habe. Es ist die, deren specifisches Gewicht 3,66, die also noch leichter als Anatas ist. Ihr Atom-

volum ist 137,6, also gleich mit dem Atomvolum des Zinnoxids. Es ist diess eine Uebereinstimmung, deren Ursach mir schwer erklärt werden zu können scheint.

Es ist oben angeführt worden, dafs hinsichtlich der beiden Modificationen der Titansäure, der aus ihren Auflösungen durch Ammoniak und der durch's Kochen gefällten, in vieler Hinsicht ein wesentlicher Unterschied stattfindet. Ich habe auch von letzterer zu verschiedenen Zeiten das specifische Gewicht bestimmt, nachdem sie verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt worden war.

Eine durch's Kochen aus einer schwefelsauren Auflösung gefällte Titansäure, welche nur bis zum Gelbwerden erhitzt worden war, zeigte ein specifisches Gewicht von 3,671. Da ich bei meinen späteren Untersuchungen auch bei der durch's Kochen gefällten Titansäure nicht wieder ein so leichtes specifisches Gewicht gefunden habe, so will ich hier bemerken, dafs die angewandte Säure aus Rutil bereitet worden war. Derselbe war durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali in Wasser aufgelöst worden, die Auflösung war so lange gekocht, bis alle Titansäure gefällt worden war. Der Niederschlag wurde darauf nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium behandelt, und das gebildete Schwefeleisen durch Chlorwasserstoffsäure entfernt. — Die Titansäure enthielt eine Spur von Eisen.

Eine Titansäure, welche aus Iserin erhalten worden war, zeigte bei früheren Untersuchungen ein specifisches Gewicht von 3,955, also ähnlich dem des Anatas. — Der Iserin war zuerst mit Schwefel zusammengeschmolzen und aus der geschmolzenen Masse durch Chlorwasserstoffsäure der grösste Theil des Eisens entfernt worden, worauf die erhaltene Titansäure durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali in Wasser aufgelöst, mit Ammoniak gefällt, wieder in Schwefelsäure gelöst und aus der schwefelsauren Auflösung durch's Kochen vollständig niedergeschlagen worden war. Sie enthielt etwas mehr

Eisen, als die zum ersten Versuch angewandte Titansäure.

Da die Titansäure aus der schwefelsauren Auflösung durch Kochen als basisch schwefelsaure Titansäure gefällt wird, so schrieb ich die verschiedene Farbe, welche sie gegen die durch Ammoniak gefällte Säure nach dem Glühen zeigt, einen, wenn auch nur kleinen Gehalt von Schwefelsäure zu, der vielleicht durch's Glühen nicht gänzlich entfernt seyn konnte. Zu den folgenden Versuchen wurde daher die durch's Kochen aus der schwefelsauren Auflösung gefällte Säure mit Ammoniak ausgesetzt, und nach dem Trocknen mit kohlensaurem Ammoniak so lange schwach erhitzt, bis sie gelb wurde. Beim Erhitzen über der Spirituslampe kam nur der unterste Theil des Platintiegels zum schwachen Glühen. Nach dem Erkalten war sie vollkommen weifs, quoll aber, mit Wasser angerührt, bedeutend auf. Sie zeigte ein specifisches Gewicht von 3,882. Sie war frei von Schwefelsäure und Eisen.

Eine andere Menge, auf dieselbe Weise gewonnene Titansäure zeigte das specifische Gewicht 3,902.

Diese Titansäure wurde über der Spirituslampe bis zum starken Glühen gebracht, und eine halbe Stunde in demselben unterhalten. Sie verlor dadurch einige Milligrammes am Gewicht, bekam einen sehr schwachen, fast unbedeutenden Stich in's Gelbliche nach dem Erkalten, und quoll, mit Wasser angerührt, nicht mehr auf. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 4,2074, also dem des Rutils sehr nahe.

Dieselbe Titansäure wurde darauf durch Kohlenfeuer einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Sie hatte dadurch in der Farbe sich nicht verändert; das specifische Gewicht war 4,219.

Als diese Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, veränderte sie sich dadurch nicht an Gewicht; sie war dadurch sehr lose zusammengesintert,

und ihre Farbe wurde gelblich. Sie ähnelte dem Pulver des geglühten Anatas. Ihr specifisches Gewicht zeigte sich 4,183.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß die durch's Kochen gefällte Titansäure auf eine ähnliche Weise durch anhaltende Temperaturerhöhung verdichtet wird, wie die durch Ammoniak niedergeschlagene. Daß die im Feuer des Porcellanofens geglühte Säure ein leichteres specifisches Gewicht zeigte, als die durch Kohlenfeuer erhitzte, ist freilich eine Thatsache, die damit im Widerspruche ist; der Versuch muß aber wiederholt werden. Bei dem Brookit hatte ich, wie dies aus meinen früher erwähnten Untersuchungen hervorgeht, etwas Aehnliches gefunden.

Wenn wir aber dies annehmen, so ist das ganz verschiedene Ansehen beider Arten von Titansäure und die weiße Farbe der durch's Kochen gefällten bemerkenswerth. Ich habe schon oben angeführt, daß die braune Farbe der andern Modification der Titansäure ihr eigenthümlich sey, und nicht durch kleine unwesentliche Beimengungen hervorgebracht wird. Wenn man durch Ammoniak gefällte, mit kaltem Wasser ausgesüßte und unter der Luftpumpe vollkommen getrocknete Titansäure in zusammenhängenden harten Stücken mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, so erleiden nur die inneren Theile der Stücke, welche nicht von der Schwefelsäure durchdrungen waren, beim Glühen die Feuererscheinung, und werden braun, während die äußeren sie nicht zeigen und weiß bleiben.

Ich behalte mir vor über diesen Gegenstand ferner noch Untersuchungen anzustellen, um den auffallenden Unterschied in den beiden Modificationen der Titansäure genügend aufklären zu können.

VII. *Untersuchung über das Narcotin und seine Zersetzungsproducte; von F. Wöhler.*

(Aus den Götting. Gelehrte. Anzeigen, 1844, No. 50 und 51) ¹⁾.

Die Untersuchung wurde aus dem allgemeinen Gesichtspunkt unternommen, daß vielleicht die, bis jetzt noch wenig gekannten Zersetzungsverhältnisse der vegetabilischen Salzbasen Aufschluß über die eigentliche Constitution und Entstehungsweise dieser merkwürdigen Klasse von Körpern geben könnten. Aus mehreren Gründen wurde zunächst das Narcotin gewählt. Bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, zerfällt es in eine stickstofffreie Säure, in eine organische Base und in Kohlensäure. Am besten bewirkt man diese Zersetzung, indem man eine Auflösung von Narcotin in überflüssiger verdünnter Schwefelsäure mit fein geriebenem Mangansuperoxyd erhitzt, so lange sich noch Kohlensäuregas entwickelt. Die neue Säure hat den Namen Opiansäure, die neue Base den Namen Cotarnin erhalten.

1) *Opiansäure.* Sie ist bereits vor einigen Jahren gemeinschaftlich von Liebig und dem Verfasser entdeckt und in den Götting. Anzeig. 1842, St. 138, kurz charakterisirt worden. Sie setzt sich beim Erkalten des obigen Gemisches als eine gelbe Masse von feinen Krystallen ab. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron erhält man sie leicht vollkommen farblos. Sie krystallisirt in dünnen, schmalen, oft baumförmig verzweigten oder concentrisch strahlig vereinigten Prismen, schmeckt nur schwach bitterlich, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in viel größerer Menge in siedendem, so daß eine heiß gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Kry-

1) Vollständig findet sich die Abhandlung im zweiten Bande der Abhandlungen der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

stallnetz erstarrt. Sie schmilzt bei 140° , ohne dabei Wasser zu verlieren. Sie ist nicht flüchtig, zieht sich aber so an den Wänden des Gefäßes hinauf, daß sie überdestillirt. Sie verbrennt mit Flamme, ihr Dampf riecht aromatisch und erinnert an den Geruch des erhitzten Narcotins.

Durch den Einfluß der Wärme erleidet sie eine sehr merkwürdige Veränderung. Die geschmolzene Säure bleibt noch mehrere Stunden lang weich, durchsichtig, terpenthinähnlich. Dann fängt sie an, von der Oberfläche aus milchweis zu werden und zu erhärten, jedoch nur so langsam, daß man, ähnlich wie bei der arsenigen Säure, in größeren geschmolzenen Stücken noch nach Tagen einen durchsichtigen weichen Kern findet. Sie ist nun in Wasser und in Alkohol, ja sogar in verdünnten Alkalien unlöslich geworden. Uebergießt man sie, wenn sie noch klar und amorph ist, mit Wasser, so wird sie milchweis, und kocht man sie damit, so verwandelt sie sich in eine weiße erdige Masse, von der sich nur höchst wenig auflöst, das sich beim Erkalten in weißen, amorph aussehenden Flocken wieder abscheidet. Die Analyse hat gezeigt, daß die geschmolzene unlösliche Säure dieselbe quantitative Zusammensetzung hat, wie die krystallisirte. Die Erklärung dieser Isomerie folgt weiter unten.

Die Analysen der Opiansäure und ihres Silber- und Bleisalzes haben für die krystallisirte Säure die Formel $H + C^{20}H^8O^8$ gegeben. In den Salzen wird das Wasser durch 1 Atom Base vertreten. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist $=2502,23$.

Die Opiansäure bildet mit *Baryt*, *Bleioxyd* und *Silberoxyd* in Wasser lösliche, sehr gut krystallisirende Salze mit in der Wärme abscheidbarem Krystallwasser.

2) *Opianäther*. Dieser Körper konnte nicht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Opiansäure in Alkohol erhalten werden. Er entsteht aber sehr

leicht, wenn man statt der Salzsäure schweflige Säure anwendet. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung krystallisirt er in feinen, farblosen, bündel- und kugelförmig vereinigten Prismen. Er ist ohne Geruch und fast ohne Geschmack. In kaltem Wasser ist er unlöslich. Damit erwärmt, schmilzt er nahe bei 100° zu einem klaren, schweren Liquidum, das beim Erkalten unter starker Zusammenziehung zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Zwischen zwei Schalen ist er sublimirbar. Längere Zeit mit Wasser gekocht, löst er sich allmähig auf, indem er sich in Alkohol und Opiansäure verwandelt. Mit kaustischem Kali geschieht dieß sehr rasch. Die Analysen bestätigten, daß er opiansaures Aethyloxyd ist $= C^4 H^5 O + C^{20} H^8 O^9$.

3) *Opiammon*. Es ist ein Product der Metamorphose des opiansauren Ammoniaks. Es entsteht schon beim Verdunsten seiner Auflösung. Vollständig geschieht die Verwandlung, wenn man die eingetrocknete Salzmasse vorsichtig und gleichförmig etwas über 100° erhitzt, so lange als noch Ammoniak weggeht. Zuletzt ist sie in ein blafs citrongelbes Pulver verwandelt. Dieß ist das Opiammon. In ganz reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos. Bei starker Vergrößerung erscheint es krystallinisch. In Wasser ist es ganz unlöslich. Erhitzt man es aber mit Wasser bis zu 150° , so löst es sich klar auf, und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure in einer Lösung von opiansaurem Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt das Opiammon leicht und zieht sich an den Wänden hinauf, ohne sich zu verflüchtigen. Von verdünnten heißen Säuren wird es nicht verändert.

Nach den damit gemachten Analysen kann seine Zusammensetzung durch die empirische Formel: $C^{20} H^{17} N O^{16}$ ausgedrückt werden. Es entsteht also dadurch, daß von der Zusammensetzung von 2 Atomen opiansaurem Ammoniumoxyd 4 Atome Wasser und 1 Aequiv. Ammoniak austreten.

4) *Xanthopensäure*. Sie ist eine stickstoffhaltige Säure, die durch Einwirkung der Alkalien auf das Opiumammon entsteht und durch die gelbe Farbe ihrer Salze charakterisirt ist. Eine Lösung von kaustischem Kali wirkt nicht im ersten Augenblick auf das Opiumammon. Aber bald fängt es an sich mit einer urangelben Farbe aufzulösen unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak. Kocht man, bis dieß aufgehört hat, so hat man eine gelbe Lösung von xanthopensäurem und opiansäurem Kali. Durch Salzsäure wird die Xanthopensäure in gelben Flocken gefällt, und kann abfiltrirt werden, ehe noch die Opiansäure aus der heißen Flüssigkeit krystallisirt. Bei dieser Einwirkung des Alkalis gehen nur $\frac{3}{4}$ des Stickstoffs vom Opiumammon weg. — Die Xanthopensäure ist ein citrongelbes krystallinisches Pulver, sie ist schmelzbar, in den Alkalien löst sie sich mit urangelber Farbe auf. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt sie Ammoniak. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht.

5) *Opianschweflige Säure*. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Opiansäure. Letztere wird von der heißen Wasserlösung der schwefligen Säure in großer Menge aufgenommen, ohne beim Erkalten herauszukrystallisiren. Die Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen bitterlichen Geschmack, und hinterläßt noch lange einen eigenen süßlichen Nachgeschmack. Die kohlen sauren Salze von Bleioxyd und Baryterde lösen sich in der Flüssigkeit auf, und bilden damit wohl krystallisirende, durch ihren Glanz ausgezeichnete Salze. Sie reducirt Selen aus seleniger Säure und Gold aus Goldchlorid.

Wird die Auflösung der Opiansäure in der schwefligen Säure bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die neue Verbindung als eine fein krystallinische durchscheinende Masse zurück. Sie ist ganz geruchlos. Uebergießt man sie aber mit Wasser, so wird sie milchweiß und bekommt einen starken Geruch nach schwefliger

Säure. Die sich abscheidende weiße Substanz ist unveränderte Opiansäure. Doch ist diese Zersetzung stets nur partiell.

Die mit dem Blei- und dem Barytsalz angestellten Analysen haben gezeigt, daß die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $\text{H} + \text{C}^{20}\text{H}^6\text{O}^7\text{S}^2$ ausgedrückt werden kann. Das Wasseratom repräsentirt die Basen in den Salzen. Auf die Betrachtung ihrer eigentlichen Zusammensetzungsweise kommt der Verf. nachher zurück.

6) *Sulfopiansäure*, eine organische Schwefelverbindung, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser aufgelöste Opiansäure bei einer Temperatur von höchstens 70°. Es entsteht eine allmählig zunehmende Trübung, die wie präcipitirter Schwefel aussieht. Der Körper, der sich hierbei abscheidet und in den die ganze Opiansäure verwandelt wird, ist die neue Verbindung. Erst nach Tage langer Einwirkung des Gases ist die Bildung vollendet. Die Sulfopiansäure scheidet sich als ein gelbliches Pulver ab. Erhitzt man dann die Flüssigkeit zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag zu einem blafsgelben klaren Oel zusammen, das zu Boden sinkt und beim Erkalten erstarrt.

In diesem Zustande bildet die Sulfopiansäure eine amorphe durchsichtige Masse von schwefelgelber Farbe. Noch unter 100° erweicht sie, bei 100° ist sie völlig flüssig. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich, und stößt einen starken schwefelgelben Rauch aus, der sich zu feinen, gelben, in Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln condensirt. Sie verbrennt mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Alkohol ist sie mit gelber Farbe vollständig löslich. Selbst beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie, sobald sie geschmolzen war, wieder amorph zurück. War aber bei ihrer Bildung die Temperatur so getroffen, daß der Niederschlag nicht erweichen konnte, so krystallisirt sie aus Alkohol in feinen, durchsichtigen, blafsgelben Prismen. Sie erleidet also bei ihrem

Schmelzpunkt eine ähnliche Veränderung wie die Opiansäure. Von den Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder als gelbe Emulsion gefällt, und zwar ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach einiger Zeit jedoch enthalten diese Lösungen gebildetes Schwefelalkali. Im noch unveränderten Zustande geben sie mit Blei- und mit Silbersalzen bräunlichgelbe Niederschläge, die sich bei der Siedhitze in schwarze Schwefelmetalle verwandeln.

Die Sulfopiansäure ist nach der Formel $\text{H} + \text{C}^{20} \text{H}^8 \text{O}^7 \text{S}^2$ zusammengesetzt. Sie kann also zunächst als wasserhaltige Opiansäure betrachtet werden, worin 2 Sauerstoffatome durch 2 Schwefelatome vertreten sind, ihre Bildung ist also ganz einfach.

Die Existenz und Zusammensetzung dieser aus der Opiansäure entspringenden Körper scheinen über die wahre Natur dieser Säure Aufschluss zu geben. Durch den Einfluss der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs werden offenbar aus ihrer Zusammensetzung die Elemente von 2 Atomen Wasser ausgeschieden, an deren Stelle äquivalente Mengen von schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff eintreten. Dem Verfasser scheint es am einfachsten anzunehmen, dass, aufser dem durch Basen vertretbaren Wasseratom, auch diese beiden Atome Wasser als solches in der Opiansäure enthalten seyen, in einer Verbindungsweise, in der sie nicht durch Basen ausgeschieden werden können, so wenig wie der in der Benzoëschwefelsäure enthaltene organische Körper sich bei ihrer Vereinigung mit Basen von der Schwefelsäure trennt. Der Verf. hält die Opiansäure für eine copulirte oder gepaarte Säure, welche als Paarling 2 At. Wasser enthält, an dessen Stelle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als andere Paarlinge treten können. Auch das Opiammon mufs dann als in diese Reihe ge-

hörend betrachtet werden; es ist eine gepaarte Verbindung von 2 Atomen Opiansäure $2 \times (\text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7)$ mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 Aeq. Wasser, d. h. eine Verbindung von 1 Atom wassergepaarter und 1 Atom ammoniakgepaarter Opiansäure. Die folgenden Formeln geben ein Bild von dieser Vorstellungsweise. Das herausgestellte Wasseratom ist das durch Basen vertretbare Wasser.

Opiansäure $= \text{H} + (\text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7 + \text{H}^2)$.

Opianschweflige Säure $= \text{H} + (\text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7 + \text{S}^2)$.

Sulfoopiansäure $= \text{H} + (\text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7 + \text{H}^2)$.

Opiammon $= (\text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7 + \text{H}^2) + (\text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7 + \text{NH}^2)$.

Das letztere könnte auch als zweifach-opiansaures Ammoniumoxyd betrachtet werden $= (\text{NH}^2 + \text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7) + (\text{H} + \text{C}^{20} \text{H}^6 \text{O}^7)$. Aber es ist gewiss, daß es kein Salz ist.

Ist diese Ansicht richtig, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, daß auch das Narcotin selbst in diese Reihe gehöre, und ein dem Opiammon analog zusammengesetzter Körper sey, in welchem in dem eben angegebenen Sinne Opiansäure präexistirend angenommen werden kann.

Die geschmolzene und dadurch unlöslich gewordene Opiansäure ist wahrscheinlich ein ganz anderer, mit der krystallisirten Opiansäure aber isomerischer Körper, dadurch entstanden, daß sich die Opiansäure unter dem Einfluß der Wärme die Elemente der 2 Wasseratome assimilirt hat. Besteht er, wie die mikroskopische Betrachtung zu zeigen scheint, aus zweierlei Körpern, so müssen diese, wie die Analyse zeigt, zusammengenommen die Zusammensetzung der krystallisirten Opiansäure haben.

7) *Hemipiansäure*. Sie entsteht durch höhere Oxydation der Opiansäure. Sie ist $= \text{H} + \text{C}^{10} \text{H}^3 \text{O}^5$. Aus 1 Atom Opiansäure entstehen also, durch Aufnahme von

1 Atom Sauerstoff, 2 Atome Hemipinsäure. Diese Oxydation wird bewirkt, indem man Opiansäure oder unmittelbar auch Narcotin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Es ist aber schwer, die Verhältnisse so zu treffen, daß die entstehende Säure nicht ihrerseits wieder zerstört wird. Auch durch Einwirkung von Braunstein auf eine Lösung von Narcotin in überschüssiger Salzsäure wurde sie erhalten.

Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und schief angesetzter Endfläche. Die Krystalle enthalten 2 Atome Wasser, die noch unter 100° weggehen. Sie hat nur schwachen Geschmack, ist aber in Wasser viel leichter löslich, als die Opiansäure. Sie schmilzt bei 180° und ist, wie Benzoësäure, in glänzenden Blättern sublimirbar. Mit Ammoniak bildet sie ein leicht lösliches, krystallisirbares Salz. Ihr Silbersalz ist unlöslich und bildet einen weißen pulvrigen Niederschlag. Es ist $= \text{Ag} + \text{C}^{10} \text{H}^8 \text{O}^5$.

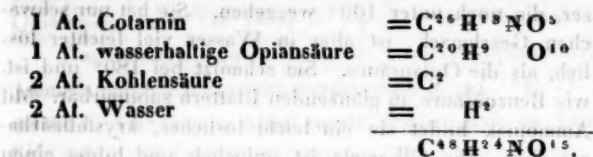
8) *Cotarnin*, eine neue organische Base, die mit der Opiansäure aus dem Narcotin gebildet wird. Sie enthält den Stickstoff des Narcotins. Sie ist in der rothgelben Flüssigkeit enthalten, aus der sich die Opiansäure abgesetzt hat. Man fällt sie daraus durch Platin- oder durch Quecksilberchlorid, zersetzt das gefällte Cotarnin-Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff und das so erhaltene salzsaure Cotarnin durch Barythydrat.

Das Cotarnin wurde als eine großstrahlige, tief gelbe Masse erhalten. Es ist sowohl in Alkohol als in Wasser leicht löslich mit einer intensiv gelben Farbe. Es schmeckt sehr bitter und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Sein salzsaures Salz ist amorph, seine Lösung wird sowohl durch Gerbsäure als durch Platin- und durch Quecksilberchlorid gefällt. Das Platin-Doppelsalz ist röthlichgelb und krystallinisch, das Quecksilber-Doppelsalz bläsgelb und sehr krystallinisch.

Beide sind in heissem Wasser löslich, scheinen aber bei längerer Einwirkung desselben eine Veränderung zu erleiden.

Aus der Analyse dieser Salze ging hervor, daß das Cotarnin wahrscheinlich $= C^{26}H^{13}NO^3$ ist. Doch bedarf seine Zusammensetzung noch einer genaueren Untersuchung.

Nimmt man Regnault's Formel für die Zusammensetzung des Narcotins an $= C^{48}H^{24}NO^{15}$, so würde dasselbe bei der Zersetzung durch Mangansuperoxyd aus diesem 6 Atome Sauerstoff aufnehmen und damit bilden:



9) *Humopinsäure*, ein Product von der Zersetzung des Narcotins in der Wärme. Geschmolzen und bis zu 220° erhitzt, zersetzt sich dasselbe auf einmal, unter starker Aufquellung, in Ammoniakgas und in eine braune, blasige Substanz, die im Wesentlichen aus Humopinsäure besteht. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in kaustischem Kali und Fällen mit Salzsäure wurde sie gereinigt.

Die Humopinsäure ist eine dunkelbraune, amorphe Substanz. Sie schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines narcotinartigen Geruchs. Sie ist sowohl in verdünnten Säuren als in Wasser ganz unlöslich. Von Alkohol wird sie mit tief gelbrother Farbe aufgelöst. Mit den Alkalien bildet sie tief safrangelbe Lösungen. Diese geben mit Baryt- und Bleisalzen dunkelbraune gelatinöse Niederschläge. Läßt man die Humopinsäure längere Zeit mit Wasser sieden, so wird sie in Ammoniak unlöslich, und bei ihrer Auflösung in Kali oder Alkohol hinterläßt

sie einen schwarzbraunen Körper, der wahrscheinlich nichts anderes als Humin ist.

Die Analysen haben es zweifelhaft gelassen, ob die Humopinsäure $\equiv C^{48}H^{23}O^{17}$ oder $C^{60}H^{20}O^{14}$ ist. Der ersteren Formel liegt Regnault's Formel für das Narcotin, der letzteren Liebig's Formel zu Grund, mit der Annahme, daß sich bei ihrer Bildung 1 Aeq. Ammoniak vom Narcotin ausscheide, und daß sie bei der Behandlung mit Alkali 2 Atome Wasser aufgenommen habe.

In der rohen Humopinsäure findet man übrigens stets noch, wahrscheinlich als secundäres Product, eine Base, die von Narcotin und Cotarnin bestimmt verschieden, aber nicht näher untersucht ist. Sie giebt mit Platin- und Quecksilberchlorid krystallinische Doppelsalze.

10) *Apophyllensäure*, eine stickstoffhaltige Säure. Sie wurde nur ein einziges Mal erhalten, und ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Cotarnins. Mit Krystallwasser bildet sie farblose, sehr scharfe Rhomben-octaëder, parallel mit der Basis und mit perlmutterglänzender Fläche leicht spaltbar. Noch unter 100° verlieren sie Wasser und werden milchweiß. In Wasser ist sie nur schwer und langsam löslich. Aus einer siedend heiß gesättigten Lösung krystallisirt sie ohne Krystallwasser in einer anderen Form. Sie schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt sich unter Entwicklung eines alkalisch reagirenden, ölartigen Körpers, der, seinem Geruch nach, nichts anderes als *Chinolin* seyn kann. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt. Es giebt weder mit Baryt- noch mit Bleisalzen einen Niederschlag. Ihr Silbersalz scheidet sich nach einigen Augenblicken in feinen, weißen, sich kugelförmig gruppirenden Krystallnadeln ab. Beim Erhitzen verpufft es so lebhaft wie oxalsaures Silber. Diese Säure ist noch nicht analysirt.

11) *Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin*. Das Narcotin erleidet beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilauge, ohne dabei, wie es scheint, in irgend

einer Form Kohlenstoff oder Stickstoff zu verlieren, eine merkwürdige Veränderung, die offenbar darin besteht, daß es in einen elektro-negativen, mit Basen verbindbaren Körper verwandelt wird, der aber so leicht in Narcotin zurückgeht, daß bis jetzt kein Versuch zu seiner Isolirung glücken wollte. Höchst wahrscheinlich beruht diese Verwandlung auf dem Austritt der Elemente von Wasser, durch deren Wiederaufnahme wieder Narcotin entsteht. Man könnte diesen Körper Narcotinsäure nennen.

Das Kalisalz entsteht, wenn man Narcotin mit einer sehr concentrirten Kalilauge bis zum Sieden erhitzt, und dieß unter häufigem Umschütteln längere Zeit fortsetzt. Das Narcotin schmilzt zu einem gelblichen, ölähnlichen, untersinkenden Körper, der auch nach dem Abgießen der Lauge und nach dem Erkalten diese Form behält. Er ist nun in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung schmeckt sehr bitter. Erhitzt man sie, so trübt sie sich, und beim Sieden erfüllt sie sich mit einem voluminösen Niederschlag von feinen Krystallnadeln, die unverändertes Narcotin sind. Aber erst nach längerem Kochen und starker Verdünnung wird auf diese Weise alles Narcotin wieder hergestellt. Die Flüssigkeit enthält dann freies Kali und eine geringe Menge einer sie gelb färbenden Substanz, die ohne Zweifel ein durch Einfluß der Luft entstandenes unwesentliches Product ist. In Alkohol ist das narcotinsaure Kali ebenfalls sehr leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es amorph zurück. In dieser Lösung erhält es sich unverändert. Vermischt man sie mit Wasser, so setzt sie nach einiger Zeit krystallisirtes Narcotin ab. Vermischt man die Wasserlösung mit einer Säure, so findet man darin sogleich ein Narcotinsalz. Baryt- und Kalksalze werden nicht davon gefällt. Mit essigsau-rem Bleioxyd bildet sie einen sehr voluminösen blafs-gelblichen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. In dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wurden

zweierlei krystallisirte Körper erhalten; der eine war Narcotin, der andere verwandelte sich in Narcotin bei allen Versuchen, die zu seiner Isolirung angestellt wurden. Diese Bleiverbindung enthielt nahe an 38 Procent Bleioxyd. Diefs giebt für die Narcotinsäure $= 2284$ Atomgewicht, was ungefähr die Hälfte vom Atomgewicht des Narcotins $= 4673$ ist. Es wäre also denkbar, daß sich das Atom des Narcotins durch die Einwirkung der Base in 2 Atome Narcotinsäure theilte. Nimmt man an, daß dabei zugleich die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten, so wäre das Atomgewicht der Narcotinsäure $= 2224$, was sich der gefundenen Zahl ziemlich nähert.

12) *Einwirkung von Chlor auf Narcotin und Opian-säure.* Der Verf. theilt in diesem Abschnitt verschiedene Verhältnisse mit, die vielleicht bei künftigen Forschungen über die vegetabilischen Basen benutzt werden können, die aber hier übergangen werden, da sie zu keinen präzisen Resultaten geführt haben.

VIII. *Ueber den Aegirin; von Th. Scheerer.*

Es scheint, daß irrthümlicherweise zwei, vielleicht sogar drei chemisch verschiedene, äußerlich aber einander ähnliche Mineralien von verschiedenen Mineralogen als *Aegirin* beschrieben und untersucht worden sind. Der verstorbene Prof. Esmark, welcher jenen Namen einem auf einer Insel bei Skansfjord (in der Nachbarschaft von Brevig) gefundenen Minerale beilegte, giebt an (Bronn und Leonhard's neues Jahrb., Hest 2, Jahrg. 1835, S. 184), daß es Mangan, Kieselerde, Eisen und Phosphorsäure enthalte, und in großen *hornblendeähnlichen* Krystallen vorkomme. Hiermit anscheinend übereinstimmend berichtet Tamnau (diese Annalen, Bd. XXXVII S. 500), daß der Aegirin auf's Vollkommenste der Horn-

blende im Zirkonsyenite von Fredriksvärn gleiche. Plantamour (Berzelius Jahresb. Bd. XX, Heft 2 S. 232) analysirte einen vermeintlichen Aegirin, und fand seine Zusammensetzung der unter dem Namen Arfvedsonit bekannten Varietät der Hornblende sehr ähnlich. Wallmark (*Förhandlingar vid de Skandinaviska Naturforsk. 3die Möta i Stockholm*, p. 524) untersuchte das Mineral krystallographisch, und erhielt hierbei Verhältnisse, welche sich denen des *Augits* sehr annähern. Endlich zerlegte Erdmann Stücke desselben Minerals, und fand hierbei eine Zusammensetzung (von Wallmark vorläufig in der eben citirten Abhandlung gemeldet), die von der durch Plantamour ermittelten völlig abweicht.

Der Schlüssel zur Erklärung dieser einander widersprechenden Resultate liegt darin, daß an der angegebenen Fundstätte zwei verschiedene Mineralien vorkommen, von denen bald das eine, bald das andere als Aegirin betrachtet worden ist. Das eine derselben gehört, dem äußeren Habitus nach, zum Hornblende-, das andere zum Augit-Geschlechte. Tamnau, Plantamour und vielleicht zum Theil auch Esmark, haben ersteres beschrieben, welches aber wohl nicht Aegirin genannt werden kann, da es sich zu wenig von Hornblende unterscheidet; Wallmark und Erdmann haben dagegen ein Mineral untersucht, das, trotz seiner äußeren Aehnlichkeit mit Augit, dennoch eine eigene Species bilden dürfte. Es kommt in Krystallen von zuweilen einigen Zollen Länge, ein Paar Zollen Breite und Dicke vor, und zwar, so weit ich Gelegenheit hatte dieß zu untersuchen, nur in der einfachen Combination $\infty P. \infty P \infty . 0 P$. In der Mineraliensammlung des Hrn. L. Esmark, Privatdocenten der Naturgeschichte an der Universität zu Christiania, befindet sich sowohl das hornblendeähnliche, wie das dem Augite verwandte Mineral; beide sind als Aegirin etiquettirt, und wurden vom Prof. Esmark bei Skansfjord gefunden.